



## Anyagszerkezet, anyaghullámok, atomi és molekuláris kölcsönhatások

Példaként: atomi erő mikroszkópia



**Bozó Tamás**  
Nanobiotechnológia és Molekuláris Biofizika Munkacsoport  
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet

2015 október 8.

## Áttekintés

**Témakörök:**

- atommodellek
- atomszerkezet
- az elektron kettős természete
- szabad és kötött elektron terjedése
- atomi és molekuláris kölcsönhatások
- atomi erő mikroszkópia

**Kollokviumi tételek:**

8. A részecske-hullám kettősség bizonyítása az elektron esetében. Anyaghullámok szabad és kötött állapotban.











9. Atomi és molekuláris kölcsönhatások általános leírása.

10. Az atomi erő mikroszkópia (AFM) alapelve, működési módjai, alkalmazási lehetőségei.

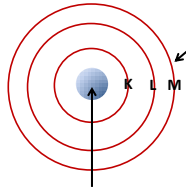
**Tankönyvi részek:** I/1.1, I/1.2, I/1.3, I/1.4, I/2, X/2

**Kapcsolódó gyakorlatok:** Fényemisszió, Fényabszorpció, Rezonancia

## Atommodellek

 1803  1804  1904  1911  1913  1923  1926  1927-28  1927-28  1932	<p>~ Kr.e. 400 <b>Demokritosz:</b> az anyag atomokból áll</p> <p>1803 <b>Dalton:</b> kémiai súlyviszonyok, az elemek azonos atomokból állnak, <b>billiárdgolyó modell</b></p> <p>1904 <b>J.J. Thomson:</b> katódsugárzás: elektron felfedezése, elektron tömege „mazsolás pudding” modell</p> <p>1910 <b>R.A. Millikan:</b> elektron töltése</p> <p>1909-11 <b>E. Rutherford:</b> atommag felfedezése, <b>bolygómodell</b></p> <p>1913 <b>N. Bohr:</b> diszkrét atomi energiaállapotok, <b>Bohr-modell</b></p> <p>1914 <b>J. Franck, G.L. Hertz:</b> energiakvantum</p> <p>1923 <b>L.V. de Broglie:</b> elektronhullám</p> <p>1926 <b>E. Schrödinger:</b> hullámegyenlet, <b>kvantummechanikai atommodell</b></p> <p>1927 <b>W. Heisenberg:</b> határozatlansági reláció</p> <p>1927-28 <b>C.J. Davisson, L.H. Germer, G.P. Thomson:</b> elektronhullám interferencia</p> <p>1932 <b>J. Chadwick:</b> neutron felfedezése</p>
--	---

## Atomszerkezet



**elektronhéjak** ← **elektron**  
 $m_e = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$   
 $q_e = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$

**atommag, nukleonokkal:**  
 protonok ( $p^+$ )  
 neutronok ( $n^0$ )


**kémiai tulajdonságok!**

**Z: atomszám = protonszám (= elektronszám)**  
**N: neutronszám**  
**A: tömegszám = Z+N**  
 (Magszerkezet lásd: 10. ea.)

## Az elektron hullámtermészete

**Részecske-hullám dualitás:** Az elektron egyszerre tekinthető szubatomi részecskének és hullámjelenségnek. (Anyaghullámokról lsd. 2. ea.)

Az elektron hullámhossza (1923):




$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$h$ : Planck állandó  
 $p$ : impulzus  
 $m_e$ : tömeg  
 $v$ : sebesség

**A hullámtermészet kísérletes bizonyítéka (1927-28):** Elektronsugarak interferenciája Kristályrácsra és fémrácson.  
 (J. Davisson, L.H. Germer and G.P. Thomson, lsd. 2. ea.)

## Az elektron hullámtermészete



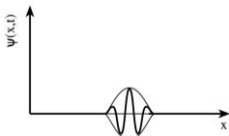
Erwin Schrödinger  
1887-1961

**Az elektronhullám terjedési törvénye (1926):**

A hullámfüggvény (állapotfüggvény)  $\Psi(x,t)$  az elektronhullám „amplitudóját” a hely ( $x$ ) és az idő ( $t$ ) függvényeként adja meg.  
 Az elektront mint kiterjedt, folytonos töltésselhőt írja le, aminek a tér minden pontjában  $\Psi^2$ -tel arányos töltéssűrűsége van..

„hullámcsoport”

**hely:** ahol  $\Psi(x,t) \neq 0$   
**impulzus ( $p$ ):** a fv. alakja adja meg



### Szabad elektron terjedése

1.  $\Psi(x,t) \neq 0$  több pontra is teljesül  $\rightarrow$  a hely nem határozható meg egyetlen számmal.

2.  $\Psi(x,t)$ : nem periodikus függvény  $\rightarrow$  nincs egyértelmű hullámhossza  $\rightarrow$  A kb. legnagyobb ( $\lambda_1$ ), ill. legkisebb ( $\lambda_2$ ) értékek között bármilyen  $\lambda$ -val jellemezhető.

$$\text{Mivel } p = \frac{h}{\lambda}, \quad v = \frac{p}{m_e} \quad \text{és} \quad s = v \cdot t$$

Sem az impulzus, sem a sebesség, sem az elmozdulás nem határozható meg egyetlen számmal  $\rightarrow s_1$  és  $s_2$  között bármilyen értékkel jellemezhető  $\rightarrow \Psi(x,t)$  szétterül a terjedés közben. Új hullámhegyek és -völgyek jelennek meg.



Werner Karl Heisenberg  
1901-1976

### Heisenberg-féle határozatlansági reláció (1927):

Az állapotfüggvény  $\Psi(x,t)$  önmagában teljesen határozott, egyértelmű függvény. A hordozott információ egy része (pl. hely, impulzus) azonban határozatlan.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

$\Delta x$ : hely határozatlansága  
 $\Delta p$ : impulzus határozatlansága  
 $h$ : Planck' állandó

Konklúzió: Minél pontosabban meghatározott az elektron helye, annál kevésbé meghatározott az impulzusa (és sebessége), és fordítva.

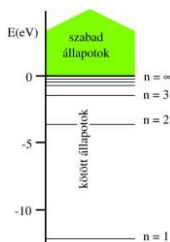
Általános elv: a részecskéket jellemző más komplementer változókra is érvényes. Pl.:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

8

### Mi a helyzet a kötött állapotú elektronokkal?

1. Atommag elektromos erőtere hat rájuk.
2. Az állapotfüggvényt saját irányába tereli (torzítja).
3. Az elektronok impulzusa határozatlan  $\rightarrow$  a szétterülés érvényben marad.
4. Nincs elég energiájuk az atom elhagyására  $\rightarrow$  kötött állapot.



#### Következmény:

**Dinamikus egyensúly** (magvonzás és szétterülés között).

**Szimmetrikus alak** (állóhullámszerű)  
**Stacionárius függvény**  $\rightarrow \Psi(x)$

Mivel  $\Delta t$  teljesen határozatlan  $\rightarrow E$  teljesen határozott  $\rightarrow$  **diszkrét energiaszintek**.

9

### Kvantált atomi elektronállapotok

Az elektron állapota kvantumszámokkal (4db) írható le:

kvantumszám	lehetséges értékei	Mit jellemez?	Mit ad meg?
fő	$n=1,2,3,\dots,7$	elektronhéj	energiaszint
mellék	$l=0,1,2,\dots,(n-1)$ or: s, p, d, f	alhéj	impulzusmomentum (perdület) nagysága
mágneses	$m_l=-l,\dots,0,\dots,+l$	orbitál (elektronpálya) az alhéjon	impulzusmomentum (perdület) iránya
spin	$m_s=\pm 1/2$	elektron saját perdületét (spinjét)	spin iránya (nagysága konstans)

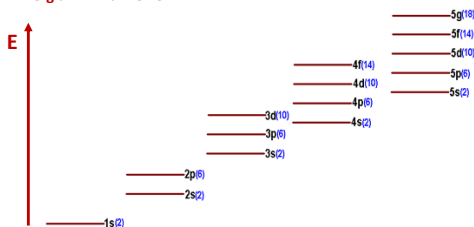
**Elektronpálya (orbitál):**  $n, l, m_l$  kvantumszámokkal jellemezhető állapot. Rajta max. 2 db, ellentétes spinű elektron tartózkodhat.

10

### Hogyan foglalják el az elektronok a kvantumállapotokat?

**Pauli elv:** Egy atomon belül nem lehet két olyan elektron, amelynek mind a 4 kvantumszáma megegyezik.

#### Energiaminimum elve

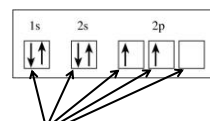


**Hund szabály:** Adott elektronkonfigurációra a legalacsonyabb energiájú állapot a legnagyobb eredő spinértéknél van.

### Hogyan foglalják el az elektronok a kvantumállapotokat?

**Konfiguráció:** Megadjuk a (teljesen vagy részlegesen) betöltött alhéjakat és az ekvivalens (azonos alhéjhoz tartozó) elektronok számát.

**Egy példa:** Szénatom,  $Z=6$



**Elektronpálya (orbitál):**  $n, l, m_l$  kvantumszámokkal jellemezhető állapot. Rajta max. 2 db, ellentétes spinű elektron tartózkodhat.

12

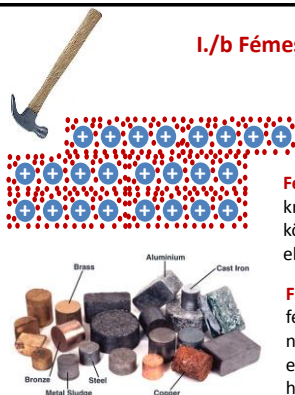


## I./b Fémek kötése

- Atomokat közös elektronpályák tartják össze
- Vegyértékelektronok (itt energiasávot alkotnak)
- Erős kötés:  $E_k > 1 \text{ eV}$
- Nincs értelmezve két atomra, sokatomos rendszerek

Periodic Table of the Elements

## I./b Fémek kötése



**Fémrács:** pozitív fémionok kristályos rendben, körülöttük közös pályát kialakító, delokalizált elektronrendszer.

**Fizikai tulajdonságok:**  
fémek szín  
nyújthatóság, alakíthatóság  
elektromos vezeték  
hővezetés

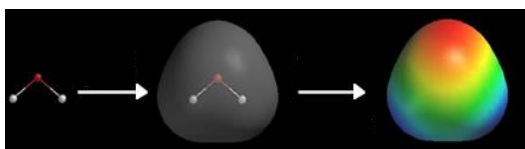
## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

### Elektronegativitás fogalma

Meghatározza, milyen erővel vonzza az atom a (kovalens) kötésben lévő elektronokat.

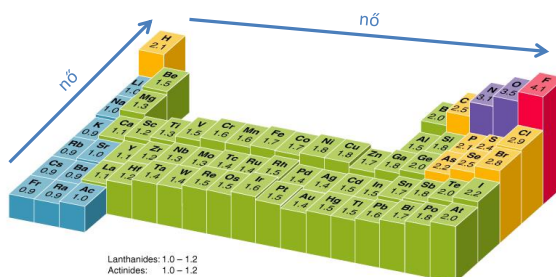
Egysége önkényes (Pauling, Mulliken, Sanderson és más skálák)

$$EN = |E_{\text{ionizációs}}| + |E_{\text{elektronaffinitás}}|$$



## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

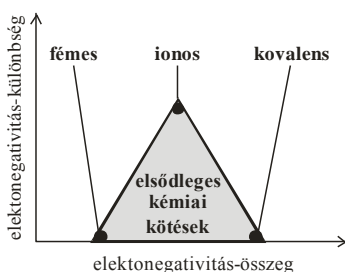
Elektronegativitás L. Pauling szerint (relatív egységekben)



## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

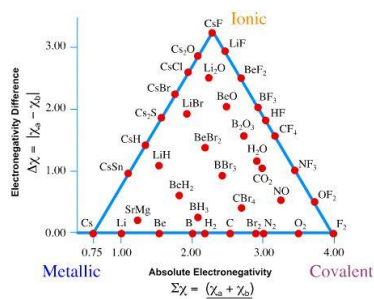
### Elektronegativitás különbség:

$< 0,6$  (apoláris kovalens)  $0,6 - 2,1$  ( poláris kovalens)  $2,1 <$  (ionos)



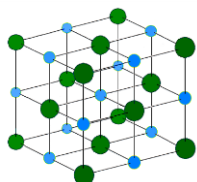
## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

**Példa:** (Ez a modell (N. C. Norman) nem a Pauling skála szerinti EN értékeket használja!)



## II./a Ionos kötés

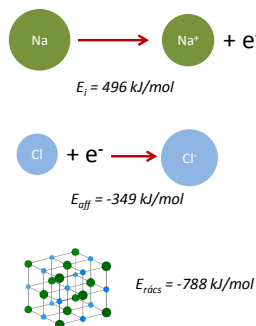
- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erők
- Heteropoláris kötések „határesetek”
- Nagy EN különbségű atomok között (pl.  $\text{NaCl}$ ,  $\Delta \text{EN} = 3,0 - 0,9 = 2,1$ )
- Általában sokatomos kristályok, de értelmezhető két atomra is
- Hosszú hatótávú kh., de ez a közegtől is függ (ld. hidratáció)
- Erős kölcsönhatás ( $E_k > 1 \text{ eV}$ )



**Ionrács:** a pozitív és negatív ionok kristályos rendben helyezkednek el sztoichiometriai arányú halmazban.

## II./a Ionos kötés

Példa:



**Ionizációs energia:** kationok létrehozásához (elektronok kiszakításához) befektetendő energia.

**Elektronaffinitás:** anionok képződése (elektronfelvétel) során történő energiafelszabadulás. (Olykor E befektetést igényel)

**Rácsenergia:** az ellentétes töltésű ionok kristályrácsba rendeződésekor felszabaduló energia. ( $E_{\text{pot}}$  csökken)

## II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

- (+) és (-) atomcsoportok/molekularészek között Coulomb erők
- Permanens dipólus jellegű töltéseloszlás
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Gyenge kölcsönhatás ( $E_k = 0,003 - 0,02 \text{ eV}$ )
- A dipólusok közti vonzás és tasztítás:

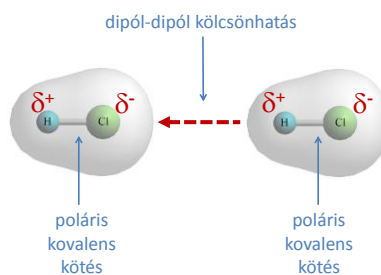
$$E_{\text{vonzó}} = p E$$

p: dipólusmomentum  
E: környező partnerek által keltett elektromos télerősség

$E_{\text{tasztító}}$ : partnerek elektronfelhőjének tasztítása

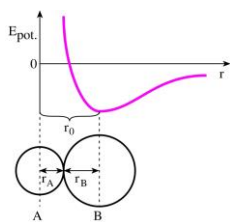
## II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

Példa:



## III. Van der Waals-kölcsönhatások

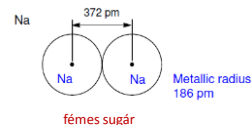
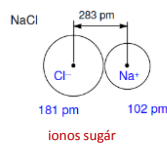
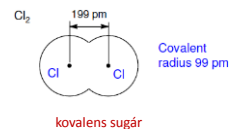
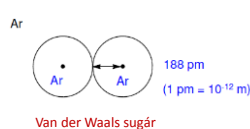
- Apoláris molekulákban/molekularészekben időlegesen kialakuló dipólus egy másik apoláris molekulában dipólust indukál
- Közöttük vonzó (diszperziós, vagy London-féle) erők lépnek fel
- Inter/intramolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge kölcsönhatás ( $E_k \sim 0,02 \text{ eV}$ )



$r_0$ : kötéshossz

$r_A$  és  $r_B$ : az A és B atom Van der Waals sugara

## Atomi méretek fogalma

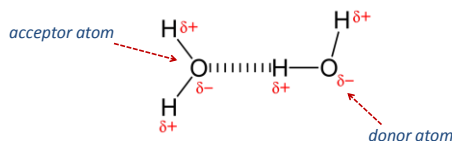


### Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

Kölcsönhatás	$E_{\text{pot}}$ távolságfüggése	$E_k$
Ion-ion	$1/r$	2-3 eV
Ion-dipólus	$1/r^2$	0,1-0,2 eV
Dipólus-dipólus (rögzített partnerek)	$1/r^3$	0,02 eV
Dipólus-dipólus (hómozgás mellett)	$1/r^6$	0,003 eV
Diszperziós	$1/r^6$	0,02 eV

### IV. Hidrogénkötés

- Két nagy elektronegativitású atom között létrejövő H-híd
- Általában **F, N, O** atomok között
- Intermolekuláris / intramolekuláris kölcsönhatás
- Kötéstáv ált.: 0,23 – 0,35 nm
- A kötés térben irányított
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Közepes erősségű kölcsönhatás ( $E_k \sim 0,2$  eV)

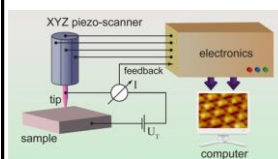


### V. Hidrofób kölcsönhatás

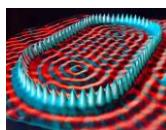


- Vizes közegben értelmezhető (pl. biológiai rendszerek)
- Hidrofób molekulák/molekularészek asszociációja, cél a víz kiszorítása
- Nem csak Van der Waals alapú, hajtóereje a apoláros rész - víz határfelület csökkentése, ezzel a vízmolekulák rendezettségének csökkentése (Isd. entrópiánövekedés elve, 2. félév)
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge kölcsönhatás

### Pásztázó próbamikroszkópiák (Scanning Probe Microscopy, SPM)



Változatos szerkezetvizsgáló eljárások, melyek egy vékony **szonda** és valamely **felület között** létrejövő atomi szintű **kölcsönhatások detektálásán** alapulnak.



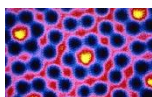
Vasatomok rézen, STM kép

Egy **felületet tapogatunk** le pontról-pontra, akár atomról-atomra.

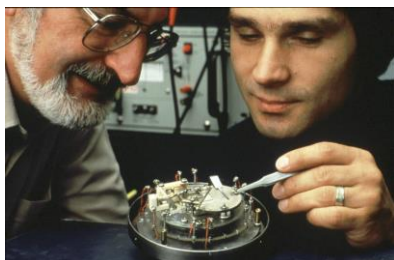
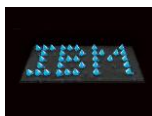
Nem diffrakció-limitált módszerek.

Néhány pm-es pásztázási pontosság.

### Scanning Tunneling Microscope (STM) 1981 Pásztázó alagút-mikroszkóp

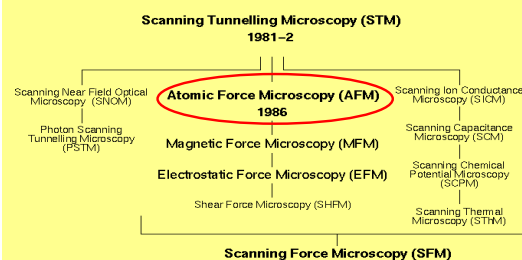


Atomok egy szilíciumlapkán



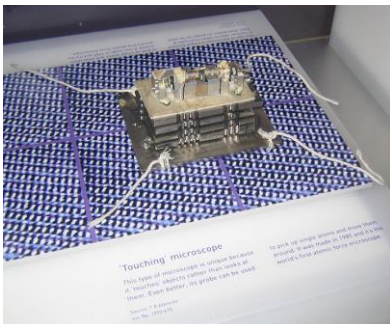
Heinrich ROHRER és Gerd BINNING  
Nobel díj: 1986

### Scanning Probe Microscopy "Family Tree" (SPM)

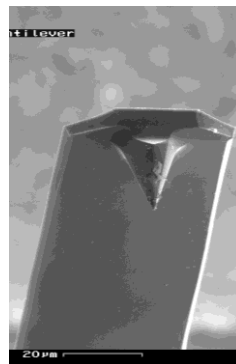




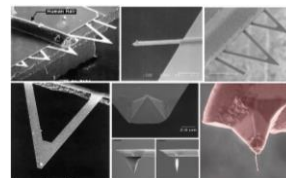
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



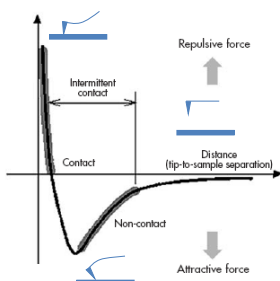
### A szonda: piciny tű



Egy kb. 100-500  $\mu\text{m}$  hosszú laprugóhoz (vagy rugólapkához) kapcsolva.  
Anyaga: ált. szilícium-nitrid  
Általában fémbevonat (Au, Cu, Ni...)  
Tűhegy sugara: 0.1 nm – 100  $\mu\text{m}$   
Rugóállandó:  $k \sim 0.1\text{-}10\text{ N/m}$   
 $f_0 \sim 50\text{-}500\text{ kHz}$



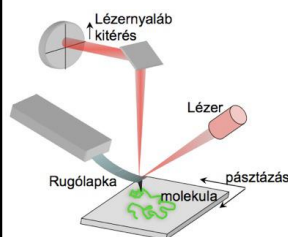
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



#### Atomi kölcsönhatások a tűhegy és a minta között:

- Vonzás és taszítás
- Eredőjük távolságfüggő
- Nagyobb távolságoknál: vonzás (van der Waals erők)
- Közel érve: Coulomb taszítás

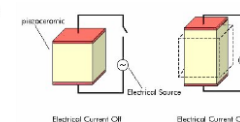
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



#### Pásztázás alapja:

**Piezoelektromos effektus** : Bizonyos anyagokban (pl. kvartz) deformáció hatására feszültség lép fel.

**Inverz piezoelektromos hatás**: Feszültség hatására deformáció jelentkezik ( $\sim 1\text{nm/Volt}$ )



(Bővebben: Ultrahang ea., 2. félév)

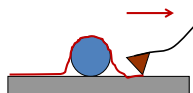
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

- A szonda egy rugalmas, mikroszkópikus méretű laprugóra szerkesztett parányi **tű**.
- A tűhegy atomjai és a minta felületének atomjai között taszító-vonzó **kölcsönhatások** a rugólapka elhajlását okozzák.
- X-Y irányban vonalanként **pásztázzuk** a felületet.
- Vertikális **felbontóképesség akár 10 pm**, a horizontális ennél rosszabb.
- **Levegőben és folyadékban** (fiziológiai közeg) is működőképes
- Szinte mindenféle felületen alkalmazhatók.
- **nm- $\mu\text{m}$**  nagyságú objektumok szkennelhetők.
- **Natív minták vizsgálhatóak**: nem kíván fixálást, festést vagy jelölést.

### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

#### Kontakt mód: (Contact mode)

- A tű folyamatos kapcsolatban van a felszínnel.
- A felszínre kifejtett **erőt (a rugólapka elhajlását) konstans értéken tartjuk** a tű és a felszín távolságának szabályozásával (feedback rendszer)
- Pontról pontra regisztráljuk az ehhez szükséges Z irányú elmozdulást.

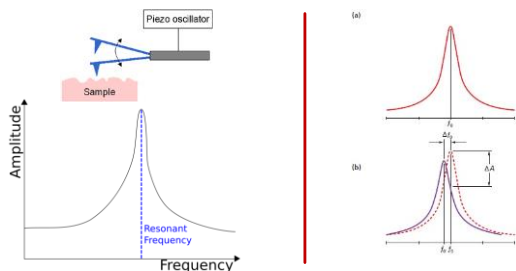


**Hátrány**: jelentős perturbáció lehet vertikális és horizontális irányban.

### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Oscilláló mód:** (Tapping mode, Non-contact mode)

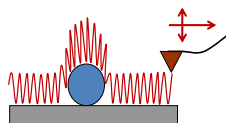
**Rezonancia:** kényszerrezgés,  $f \approx f_0$ , nagy amplitúdók



### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Oscilláló mód:** (Tapping mode, Non-contact mode)

- A tűt a rezonanciafrekvenciájához közeli frekvencián **rezgetjük**.
- A felszínnel való kölcsönhatás miatt a **rezgés amplitúdója megváltozhat**.
- Az **amplitúdót** a tű és a felszín távolságának szabályozásával **tartjuk állandó értéken**.
- Pontról pontra regisztráljuk az ehhez szükséges Z irányú elmozdulást.



**Előnye:** elvileg kiküszöbölt laterális erő kifejtés, érzékeny minták vizsgálatára is alkalmas.

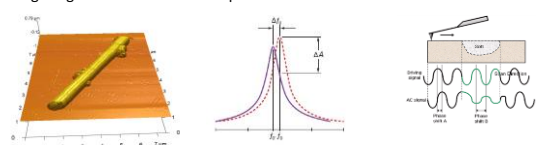
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



magasság kontraszt

amplitúdó-kontraszt

fázis-kontraszt

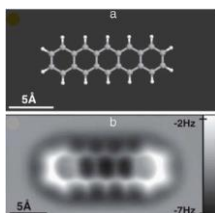


### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

<http://www.youtube.com/watch?v=BrsoS5e39H8>

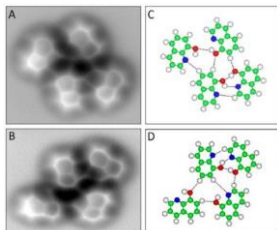
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Példák:**



Pentacén molekula  
AFM képe

Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)

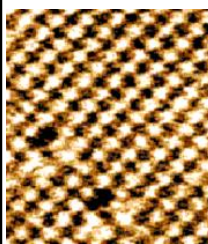


Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin  
molekulák között (AFM felvétel)

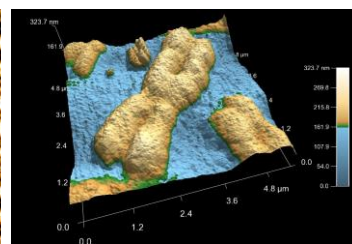
Science 26, 611–614 (2013)

### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Példák:**



NaCl kristály AFM képe

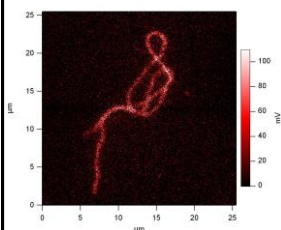


Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

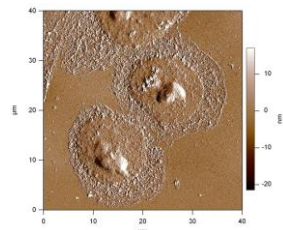


## Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



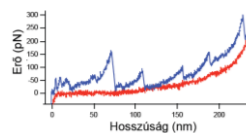
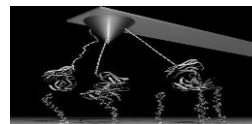
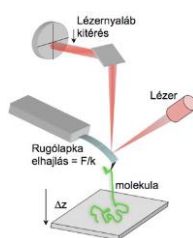
Egyedi aktinpolimer AFM képe



HeLa sejtek AFM képe

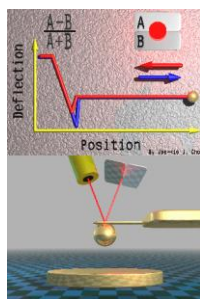
## Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Erőspektroszkópia:** a mintát erő nyomási és húzási ciklusok során regisztrált erőválaszok. (erő – távolság függvény)  
~10 pN érzékenység



## Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Erőspektroszkópia:**



**Hook törvény:** A rugólapka elhajlása ( $\Delta x$ ) arányos az erővel ( $F$ ): (Rezonancia gyak.)

$$F = k \cdot \Delta x$$

$k$ : rugóállandó

Átszűrési, szakítási, domén-kitekeredési és más erők, viszkózus és elasztikus tulajdonságok mérhetőek így.

51

## Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



## Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



**Köszönöm a figyelmet!**



Pablo Picasso: "Don Quixote"  
polikarbonát felületre rajzolva