



# Anyagszerkezet, anyaghullámok, atomi és molekuláris kölcsönhatások

Példaként: atomi erő mikroszkópia



Bozó Tamás

Nanobiotechnológia és Molekuláris Biofizika Munkacsoport  
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet

2016 október 6.

1

## Áttekintés

### Témakörök:

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

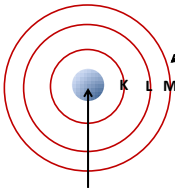
### Kollokviumi tételek:

6. A részecske-hullám kettősség bizonyítása az elektron esetében. Anyaghullámok szabad és kötött állapotban.
7. Atomi és molekuláris kölcsönhatások általános leírása.

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

Kapcsolódó gyakorlatok: Fényemisszió, Fényabszorpció, Rezonancia

## Általános atomszerkezet, alapfogalmak



elektronhéjak ← elektron  
K: max. 2 e<sup>-</sup>  $m_e = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$   
L: max. 8 e<sup>-</sup>  $q_e = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$   
M: max. 18 e<sup>-</sup>

atommag, nukleonokkal:  
protonok (p<sup>+</sup>)  
neutronok (n<sup>0</sup>)

kémiai tulajdonságok!

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

## Atommodellek



~ Kr.e. 400 Demokritosz: az anyag atomokból áll



1803 Dalton: kémiai súlyviszonyok, az elemek azonos atomokból állnak, **billiárdgolyó modell**



1804 J.J. Thomson: katódsugárzás: elektron felfedezése, elektron tömege „**mazsolás pudding**” modell



1910 R.A. Millikan: elektron töltése



1909-11 E. Rutherford: atommag felfedezése, **bolygómodell**

1913 N. Bohr: diszkrét atomi energiaállapotok, **Bohr-modell**

1914 J. Franck, G.L. Hertz: energiakvantum

1923 L.V. de Broglie: elektronhullám

1926 E. Schrödinger: hullámegyenlet, **kvantummechanikai atommodell**

1927 W. Heisenberg: határozatlansági reláció

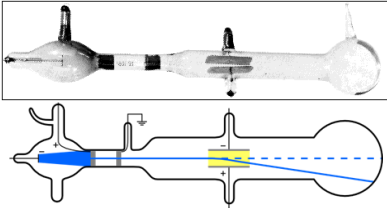
1927-28 C.J. Davisson, L.H. Germer, G.P. Thomson: elektronhullám interferencia

1932 J. Chadwick: neutron felfedezése

## Az elektron felfedezése (1897)



Joseph John Thomson  
1856-1940



Megfigyelések	Következtetések
A katódsugár elektromos térben a pozitív elektród felé hajlik, és mágneses térrel is elteríthető.	A sugár negatívan töltött részecskékből („ <b>körpuszkulumból</b> ”) áll.
Alacsony m/q arány.	Ezek a részecskék vagy nagyon könnyűek vagy nagy a töltésük.
A m/q arány független a katód (és a csőben lévő gáz) anyagától.	Ezek a részecskék valamennyi atom alapvető összetevői.

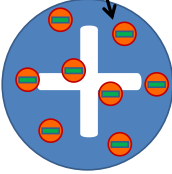
5

## Thomson mazsolás puding modellje (1904)

e<sup>-</sup>

$$m_{\text{elektron}} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$q_{\text{elektron}} = -e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



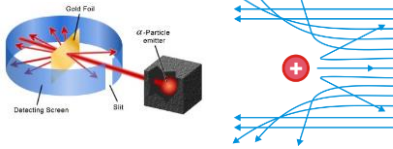
- Kis tömegű, negatív töltésű részecskék (elektronok)
- egyenletesen, középpont-szimmetrikusan oszlanak meg
- az atom tömegének nagy részét hordozó
- homogén sűrűségeloszlású, pozitív töltésű felhőben.
- Az elektronok úgy helyezkednek el, hogy minimális potenciális energiával rendelkezzenek.
- Ha kimozdítjuk őket egyensúlyi rendszerükből, rezegni kezdenek, az atom sugároz.

6

## Az atommag felfedezése (1909)



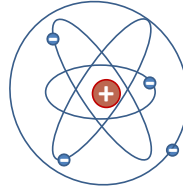
Ernest Rutherford  
1871-1937



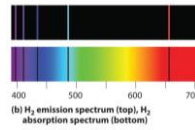
Megfigyelések	Következtetések
Az $\alpha$ részecskék 99.995%-a elhajlás nélkül, vagy enyhe elhajlással áthaladt a fólián.	Az atom sűrűségeloszlása nem egyenletes. A tömeg legnagyobb része egy kis térfogatrészbe tömörül.
Mindössze 0.005%-uk verődött vissza éles szögben.	Ez a térfogatrész az atom térfogatánál $10^5$ -szer kisebb, és pozitív töltést hordoz.

7

## Rutherford bolygó modellje



- Elektronok (könnyű, negatívan töltött részecskék) keringenek az atommag (nehéz, pozitív töltésű részecske) körül.
- Az elektronokat a Coulomb erő tartja körpályán.



### Hiányosságok:

- Nem stabil (gyorsulás  $\rightarrow$  sugárzás  $\rightarrow$  energiavesztés  $\rightarrow$  magba zuhanás)
- Nem magyarázta a H<sub>2</sub> gáz vonalas spektrumát.

8

## Bohr hidrogénatomja, a „régí kvantumelmélet” (1913)



Niels Henrik David Bohr  
1885-1962

I. Pályafeltétel: az elektronok csak meghatározott pályákon keringhetnek ( $n=1, 2, 3, \dots$ ).

$$m_e \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n \cdot \hbar$$

impulzusmomentum  
 $L$  [kg m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

Ezek a pályákon tartózkodva energiájuk meghatározott és állandó ( $E_1, E_2, E_3, \dots$ ), nem sugároznak.

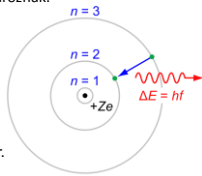
### II. Frekvenciafeltétel:

$$\Delta E = E_m - E_i = h \cdot f$$

$$f = \frac{\Delta E}{h}$$

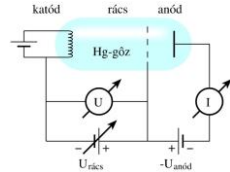
Sugárzás (emisszió): alacsonyabb pályára lépéskor.

Abszorpció: magasabb pályára kerüléshez vezet.

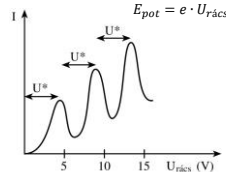


9

## A Franck-Hertz kísérlet: az energiakvantum bizonyítéka (1914)



### Eredmény:



James Franck  
1882-1964



Gustav Ludwig Hertz  
1887-1975

### Következtetés:

Az atom energiája nem változhat folytonosan, hanem meghatározott értékeket (quantumokat) vehet fel.

10

## Az elektron hullámtermészete

Einstein:  
tömeg-energia  
equivalencia

$$E = mc^2$$

Planck:  
sugárzási  
törvény

$$E = h \cdot f$$

Maxwell:  
fény terjedési  
sebessége

$$c = \lambda \cdot f$$

de Broglie: Ha a fény részecske, akkor az elektron lehet hullám? (1923):



Louis Victor de Broglie  
1892-1978

$$\left. \begin{aligned} m \cdot c^2 &= h \cdot \frac{c}{\lambda} \\ p &= m \cdot v \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \\ p &= \frac{h}{\lambda} \end{aligned}$$

**Részecske-hullám dualitás:** Az elektron egyszerre tekinthető szubatomi részecskének és hullámjelenségnek. Ez általánosítható minden részecskére (anyaghullámok).

11

## Interferencia kísérletek (1927-28)

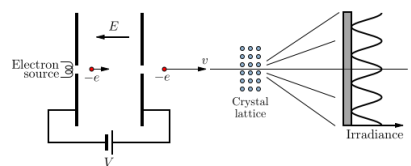


J. Davisson and L.H. Germer



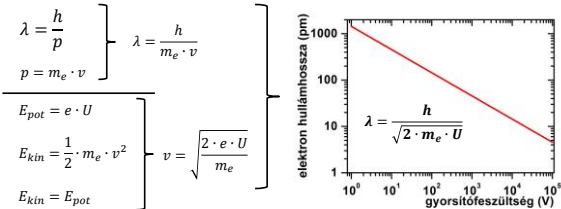
G. P. Thomson

- A hullámtermészet kísérletes bizonyítékai.
- Davisson, Germer és Thomson elektronnyalábbal váltott ki diffrakciót vékony fémfóliákon.
- Interferenciamentázat jelent meg, ami a hullámtermészet egyértelmű bizonyítéka.
- Más anyagi részecskével (protonok, neutronok, atomok is sikerült interferenciát kelteni. Ez az anyag hullámtermészetét bizonyítja.



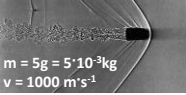
12

Az elektronhullám hullámhossza



Miért nem érzékeljük a makroszkopikus testek hullámtulajdonságait?

pisztolylövedék



$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}}{5 \cdot 10^{-3} kg \cdot 1000 m \cdot s^{-1}} = 1,325 \cdot 10^{-34}m$

Az elektron hullámtermészete

Az elektronhullám terjedési törvénye (1926):



Ervin Schrödinger  
1887-1961

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

$\Psi(x,t)$

„hullámcsoport”

hely (kiterjedés): ahol  $\Psi(x,t) \neq 0$

impulzus (p): a fv. alakja adja meg



14

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.

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

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



Heisenberg-féle határozatlansági reláció (1927):



Werner Karl Heisenberg  
1901-1976

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

$\Psi(x,t)$

$\Delta x$

$\Delta p$

$h$

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

$\Delta x$ : 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.

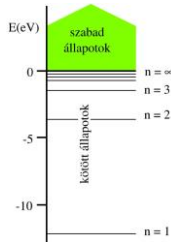
Általános elv: a részecskéket jellemző más komplementer változókra is érvényes. Pl.:

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

16

Mi a helyzet a kötött állapotú elektronokkal?

1. Atommag elektromos erőtere hat rájuk.
2. Az állapotfüggvényt saját irányába tereli (torzíja).
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.

17

Hogyan jellemezhetjük az atomi elektronállapotokat?

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

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

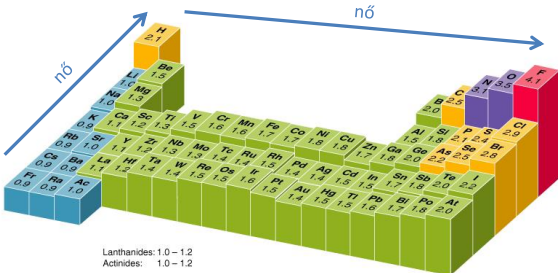
18





## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

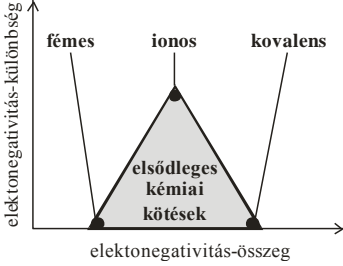
**Elektronegativitás** L. Pauling szerint (relatív egységekben)



## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

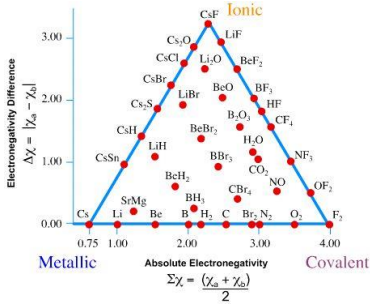
**Elektronegativitás különbség:**

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



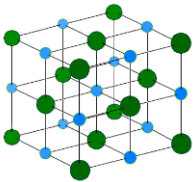
## II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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



## II./a Ionos kötés

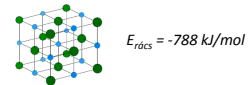
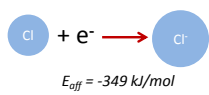
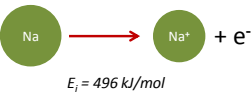
- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erő
- Heteropoláris kötések „határesetet”
- Nagy EN különbségű atomok között (pl. NaCl, ΔEN=3-0,9=2,1)
- Általában sokatomos kristályok, de értelmezhető két atomra is
- Hosszú hatótávú kh., de ez a közegtől is függ (Isd. hidratáció)
- Erős kölcsönhatás ( $E_k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



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

**Példa:**

## II./a Ionos kötés



**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. ( $E_{pot}$  csökken)

## II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

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

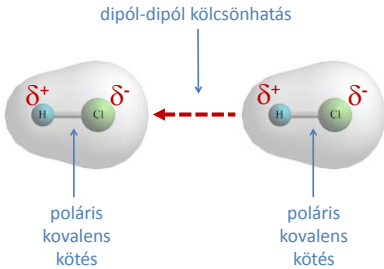
$E_{vonzó} = p E$

p: dipólusmomentum  
E: környező partnerek által keltett elektromos térerősség

$E_{tasztító}$ : partnerek elektronfelhőjének tasztítása

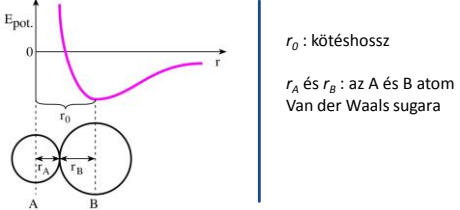
### II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

Példa:

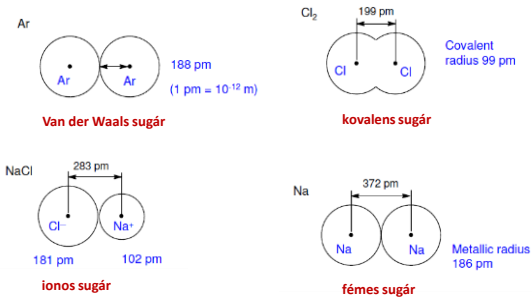


### III. Van der Waals-kölcsönhatások

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



### Atomi méretek fogalma

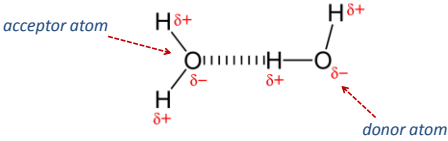


### Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

Kölcsönhatás	$E_{pot}$ 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 (hőmozgás 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)



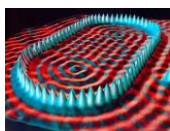
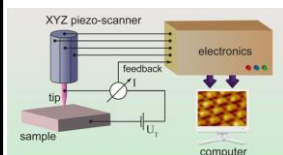
### V. Hidrofób kölcsönhatás



- Vizes közegben értelmezhető (pl. biológiai rendszerek)
- Hidrofób molekulák/molekularészek asszociációja, cél a víz kizorítása
- 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)



Vasatomok rézen, STM kép

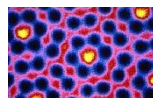
Változatos szerkezetvizsgáló eljárások, melyek egy vékony szonda és valamely felület között létrejövő atomi szintű kölcsönhatások detektálásán alapulnak.

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

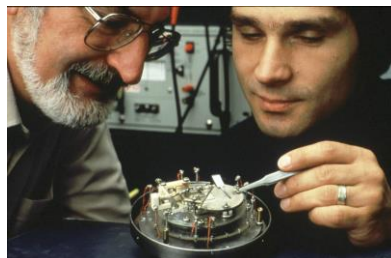
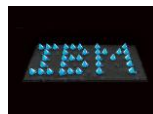
Nem diffrakció-limitált módszerek.

Akár pm-es pásztázási pontosság is elérhető.

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

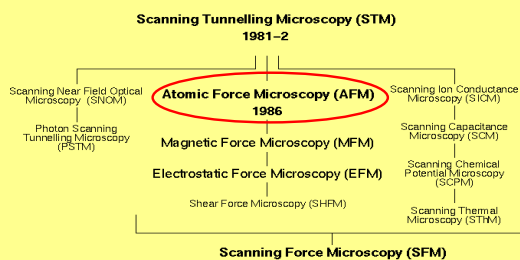


Atomok egy szilíciumlapkán

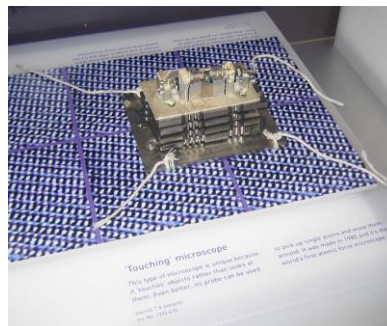


Heinrich ROHRER és Gerd BINNING  
Nobel díj: 1986

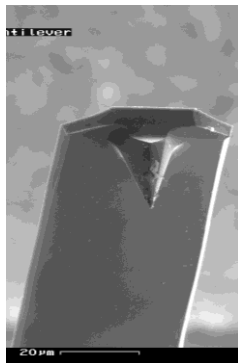
### Scanning Probe Microscopy "Family Tree" (SPM)



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



### A szonda: piciny tű



Egy kb. 100-500 μm hosszú laprugóhoz (vagy rugólapkához) kapcsolva.

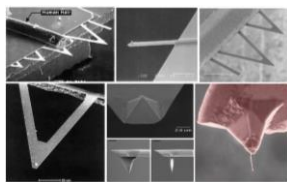
Anyaga: ált. szilícium-nitrid

Általában fémbevonat (Au, Cu, Ni...)

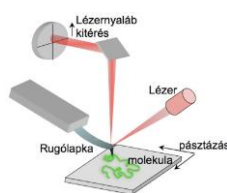
Tűhegy sugara: 0.1 nm – 100 μm

Rugóállandó:  $k \sim 0.1-10$  N/m

$f_0 \sim 50-500$  kHz



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

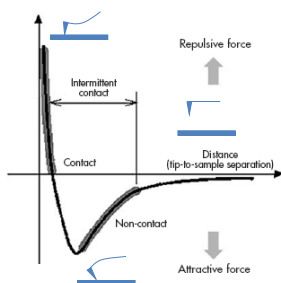


- A szonda egy rugalmas, mikroszkópikus méretű laprugóra szerkesztett parányi tű.
- A tűhegy atomjai és a minta felületének atomjai között taszító-vonzó kölcsönhatások a rugólapka elhajlását okozzák.
- X-Y irányban vonalanként pásztázzuk a felületet.
- Vertikális felbontóképesség akár 10 pm, a horizontális ennél rosszabb.

- Levegőben és folyadékban (fiziológiai közeg) is működőképes
- Szinte mindenféle felületen alkalmazhatók.
- nm-μm nagyságú objektumok szkennelhetők.
- Natív minták vizsgálhatóak: nem kíván fixálást, festést vagy jelölést.



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

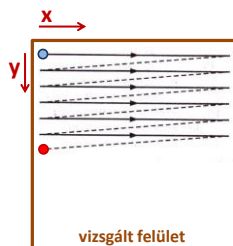


#### Atomi kölcsönhatások a tűhegy és a minta között:

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

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

#### Pásztázási mintázat:

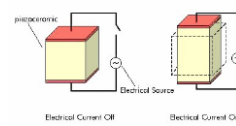


- pásztázás kezdőpontja
- szonda aktuális pozíciója

#### Pásztázás alapja:

**Inverz piezoelektromos hatás:** Bizonyos anyagokban (pl. kvarc kristály) feszültség hatására deformáció jelentkezik ( $\sim 1\text{nm}$  hosszváltozás/Volt).

A mintaasztal x-y irányba mozdítható hozzácsatolt feszültségvezérelt piezoelektromos kristályok segítségével.

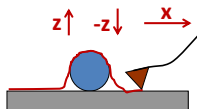


(Bővebben: Ultrahang ea., 2. félév)

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

#### Kontakt mód: (Contact mode)

- A tű folyamatosan kapcsolatban van a felszínnel, vonalról vonalra pásztázza azt.
- 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.

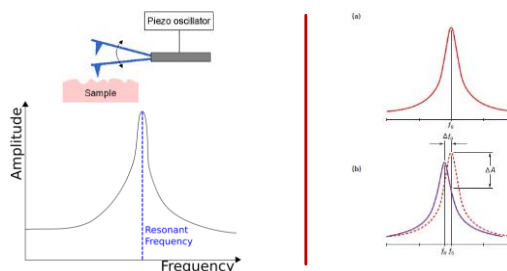


**Hátrány:** jelentős perturbáció lehet vertikális és horizontális irányban.

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

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

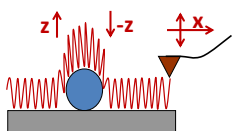
**Rezonancia:** kényszerrezgés,  $f \approx f_0$ , nagy amplitúdók



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

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

- A **tűt** a rezonanciafrekvenciájához közeli frekvencián **rezgetjük**.
- Vonalként pásztázzuk a felszínt.
- 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 erőkiejtés, érzékeny minták vizsgálatára is alkalmas.

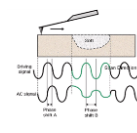
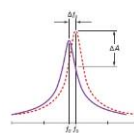
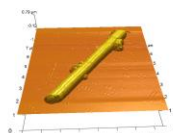
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



magasság kontraszt

amplitúdó-kontraszt

fázis-kontraszt

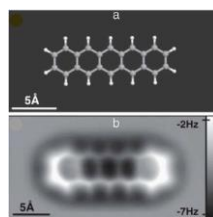


### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

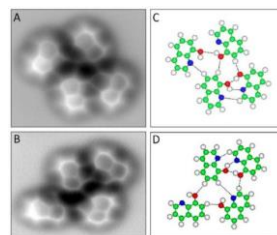
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



Pentacén molekula  
AFM képe

Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)

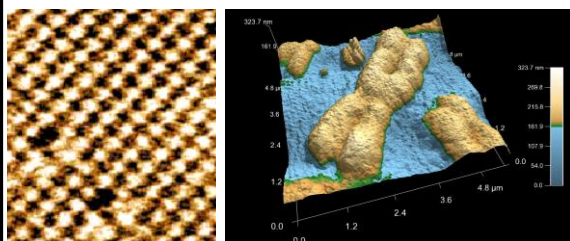


Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin  
molekulák között (AFM felvétel)

Science 26, 611–614 (2013)

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

Példák:

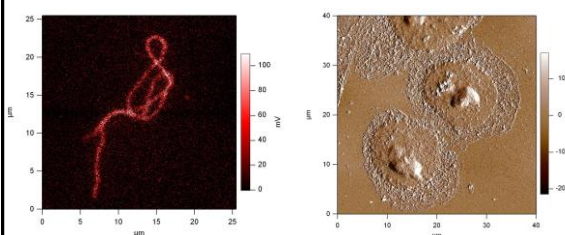


NaCl kristály AFM képe

Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

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

Példák:

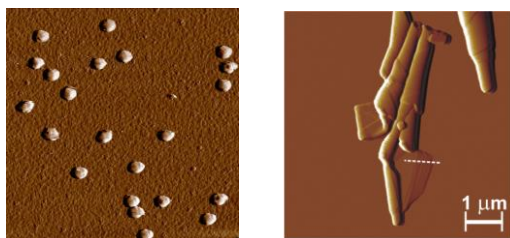


Egyedi aktinpolimer AFM képe

HeLa sejtek AFM képe

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

Példák:

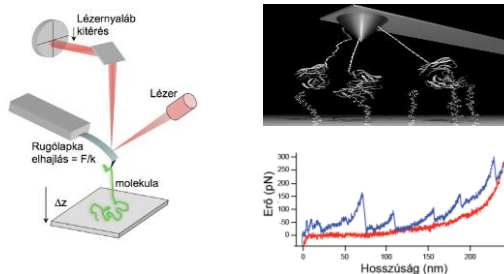


T7 bakteriofágok AFM képe

Többrétegű foszfolipid membrán tekercsek

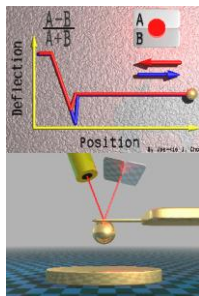
### Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

**Erőspektroszkópia:** a mintát érő 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.

61

## Atomic Force Microscopy (AFM),



## Atomic Force Microscopy (AFM),



## Köszönöm a figyelmet!

