

Pekker Sándor

Makromolekulák

I. A σ -vázis polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI

Telefon: 392-2222/1845, Fax: 392-2219,

Email: pekker@szfki.hu

I. A σ -vázis polimer szerkezete és fizik

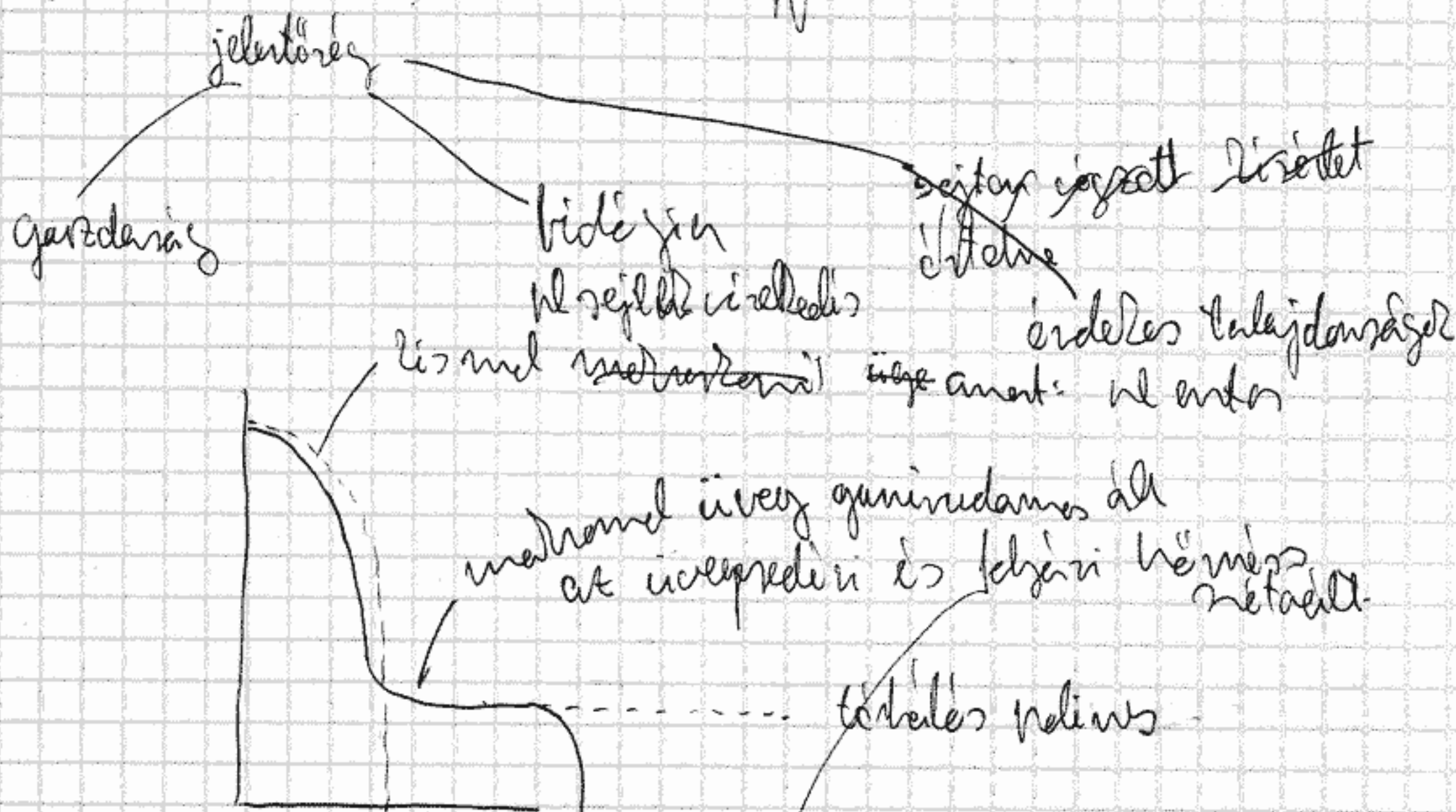
www.szfki.hu/moodle/course

Halász Zsuzsi: Bevezetés a polimer

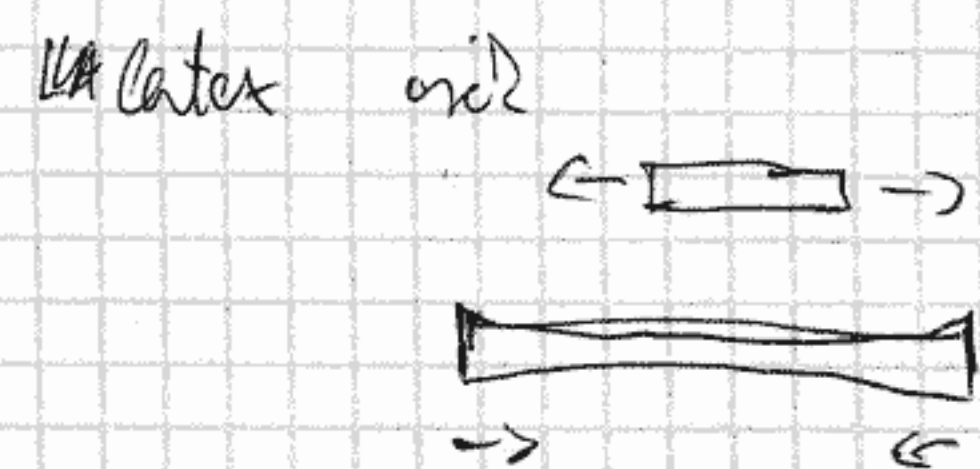
Michael Rubinstein - Ralph H. Colby: Pol

Kajtár Márton: Változatok négy eleme

SZFKI tanfolyam: www.szfki.hu/moodle/course/
a tanfolyam kódja: Makro2011

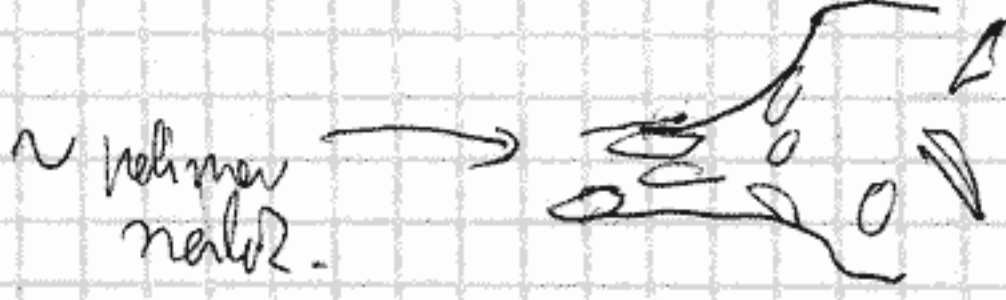


az atomos mozgás
kezdődésével a gombolyagok
még nem gombolyagok
R_g
molekulák



magnézium: összehúzó rendszer
az entropia növekedése
T ↑ azt ellenkezően

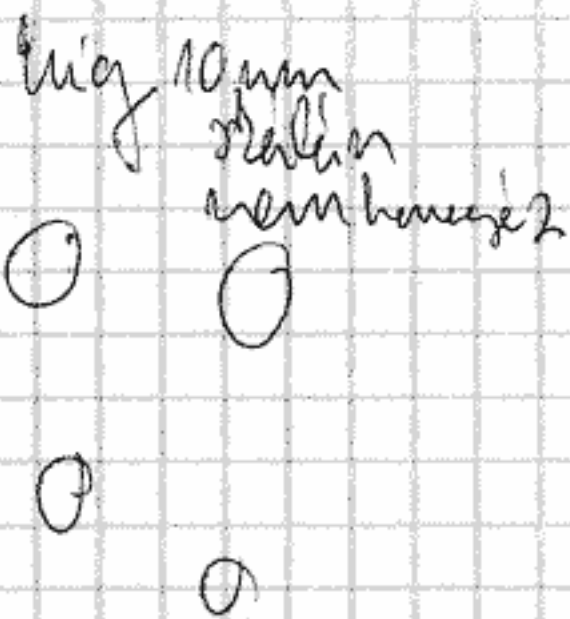
polimer hálózata: átlagosan a szálak, ott nagy hálók



relimer oldatoz



gyermekkoros tele elelenesek



allegorin cc

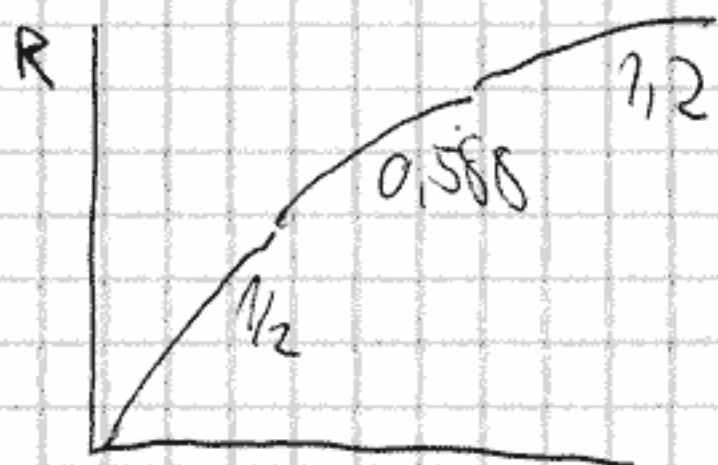


törmény



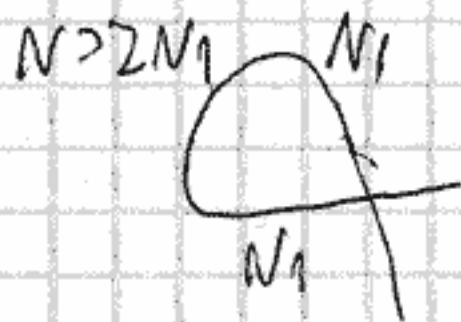
lénis átadatlans

bleb = jellegetes méréstörténet



megnyem modell

N relimerizáció l2



merer sekmere

véletlen helyezés

$$R \sim \left(\frac{N}{N_1} \right)^{1/2}$$

Ha nincs véletlen hatás.

De a láncon belül van tartózkodás.

Ha tartózkodás $\sim \Sigma T$

ha

lineár: évekig $\sim \sqrt{t}$

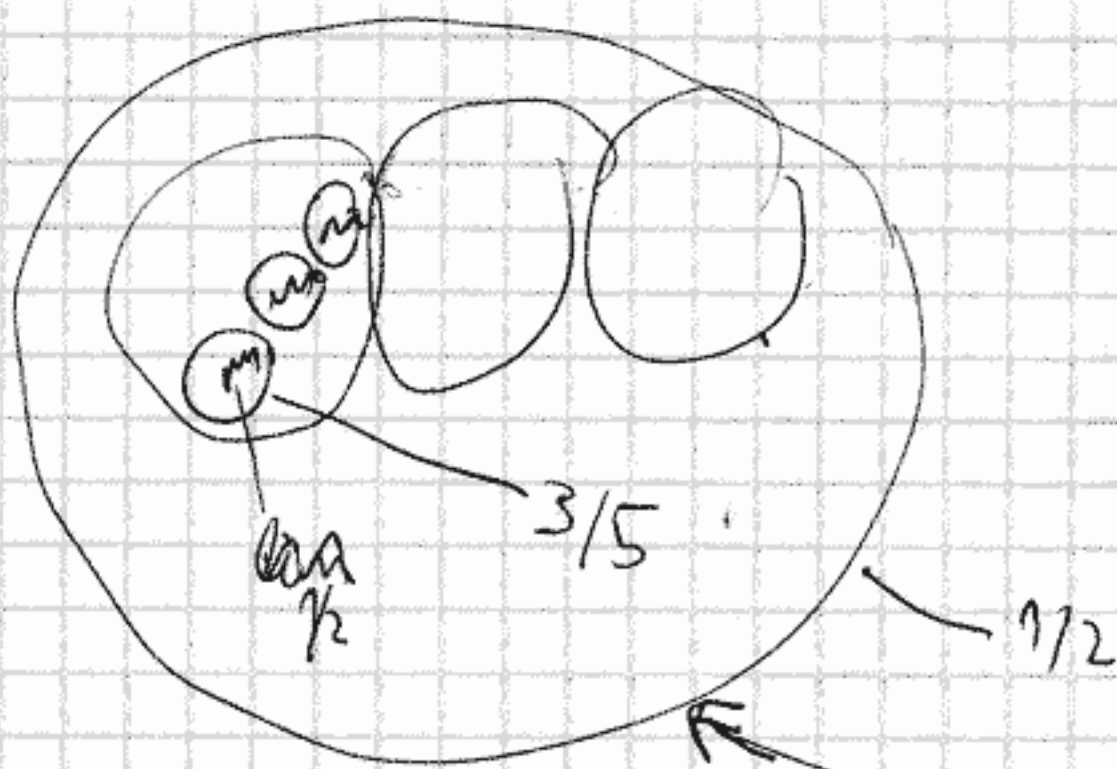
termikus mozg. bleb

konfúzió blob

A nagyobb csopókat is lehet szétválasztani
statistika:

$$R \sim N_1 N_2^{1/2} \left(\frac{N}{N_1 N_2} \right)^{3/5}$$

a normális molekulák határa még nem ismert.

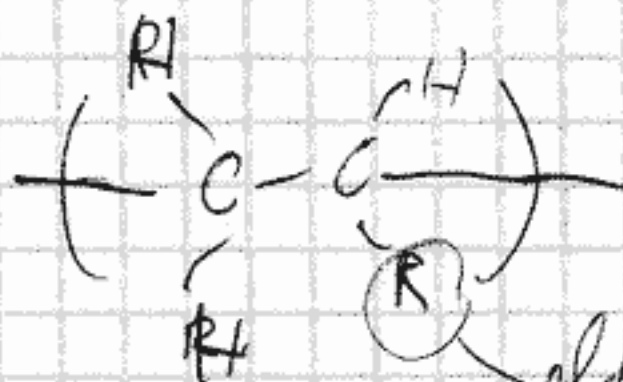
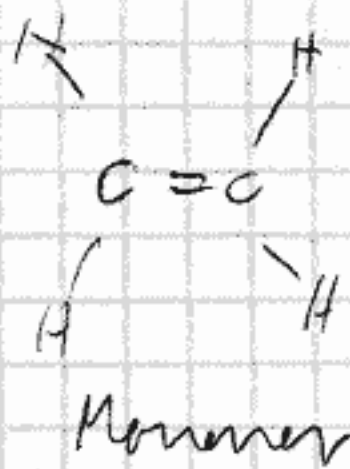


szimmetrikus terjedés az a nagy
mérhető neutron diffúzióval

→ makromolekula : legalább 1000 atom, kicsik is lehetnek
pl. a DNS a H₂O szétválasztása miatt
nem

→ polimer : ismétlődő csopókból felépült makro-
molekula
(egy vagy több tagjai ismétlődnek)
pl. lehetnek.

→ monomer : a polimer felépítő ismétlődő csopók



oldalsó csoport.
polimer

→ polimerizáció (p) = a monomer csopókat néha N
diágram : $2 < N < 50$
Nálán másképp, ismétlődik?

Polymerizációk feltételei

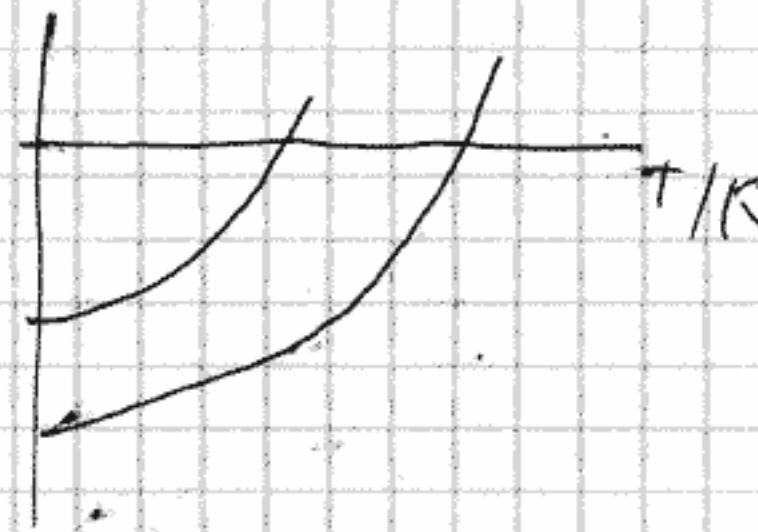
① Termodynamikai stab. metastabil.
"nagy barrier"

Termódin. szabad ent.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

↓
0

csökken a stabilitás
T-cel



stabil: $-C-C-$ $-C-O-$ $-Si-O-$

~ -300 kJ/mol:

↓
komlari hőmérs 200°C felett

Si-Si
~ -200 kJ/mol

↓
 $Si-Si-Si$ nem stabil

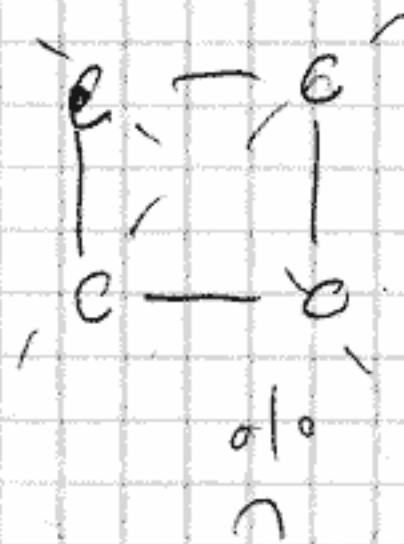
② A kiindulási anyaghoz képest stabil.

↑
monomer
↓
metamer

széles:

↑
olimer
↓
monomer
H₂O $-C-O-$ okor.

UV gerjentes.

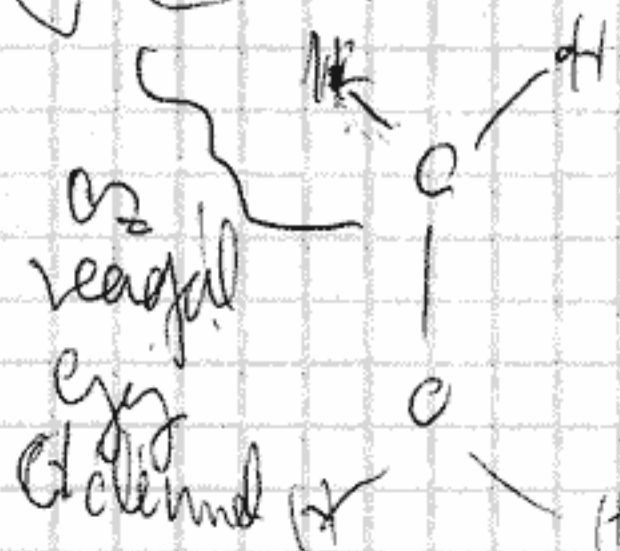
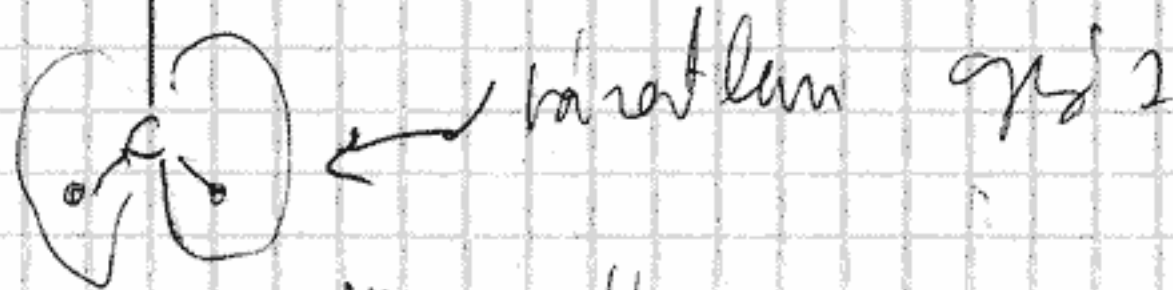
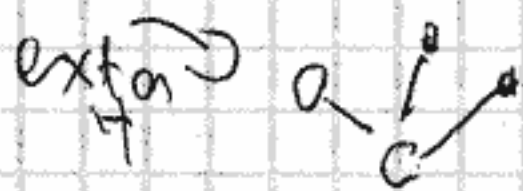


aldehyd

lehetőleg gerjentes lehet nem jó

↓
láncreakció kell

gyűjtemény: H⁺ (H⁺ ion)



A p e⁻ a lánc végén →

a lánc végétől
nem hiány a reakció-
lánc

láncszáma növekedés: két növekedés láncszáma

③ Lejyalku 2 funkci3 (reakci3) merrost.

Reakci3 tipus2

adici3

adici3

substituci3

lineri3 reakci3

poliadici3

polisubstituci3

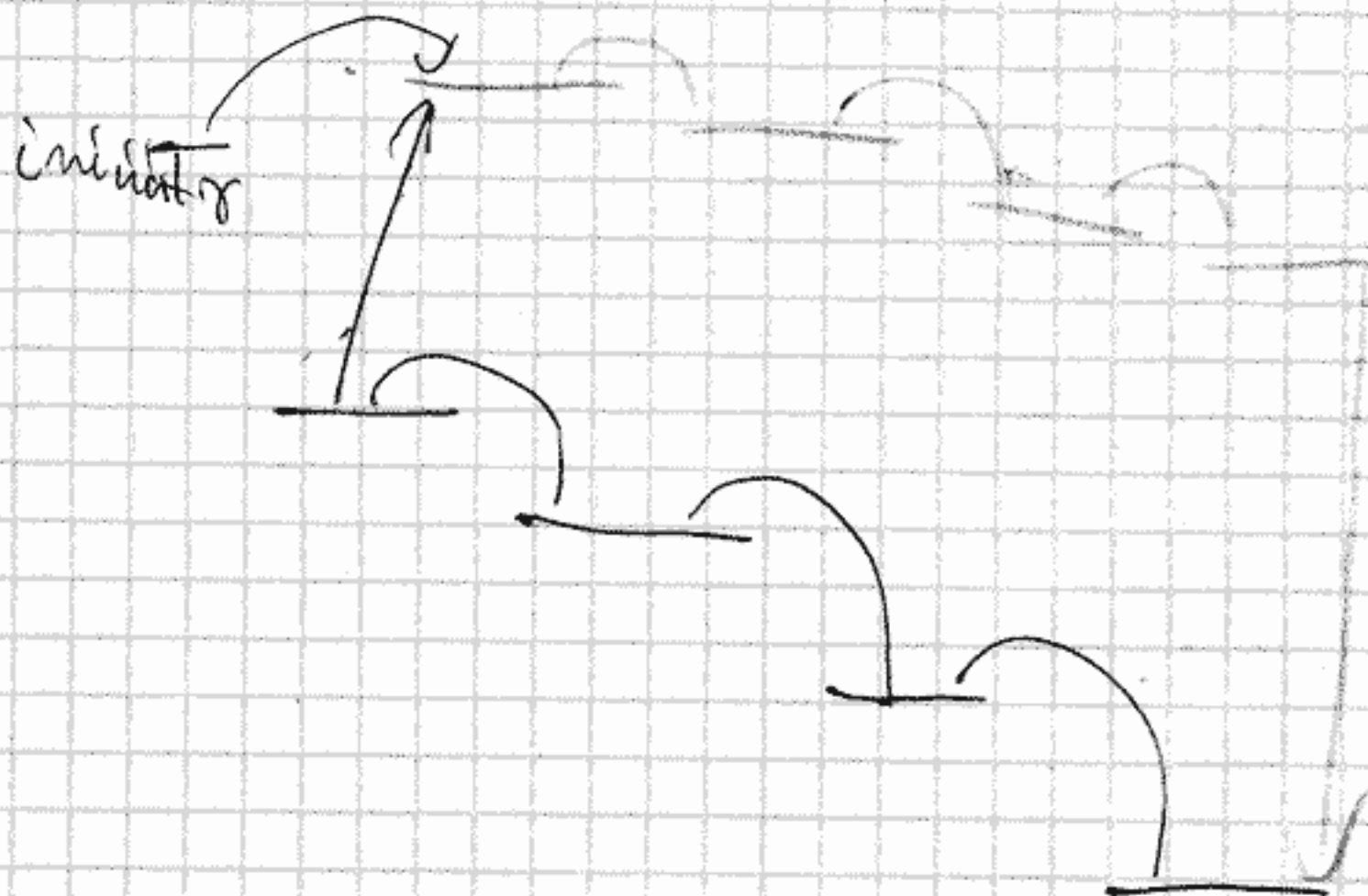
linereadici3

polimeradici3



lineri3 energia kuras

lanc



polimeradici3: linereadici3

altitud3:

neratku

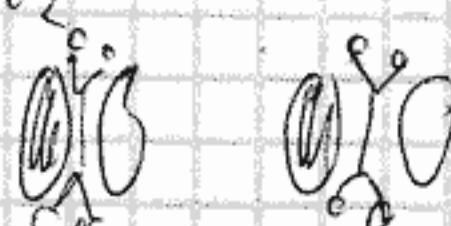
gye3

gye3

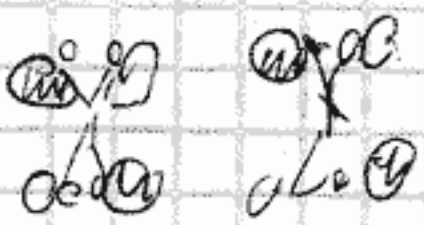
polimerizaci3

imer polimerizaci3

HOMO n3g3



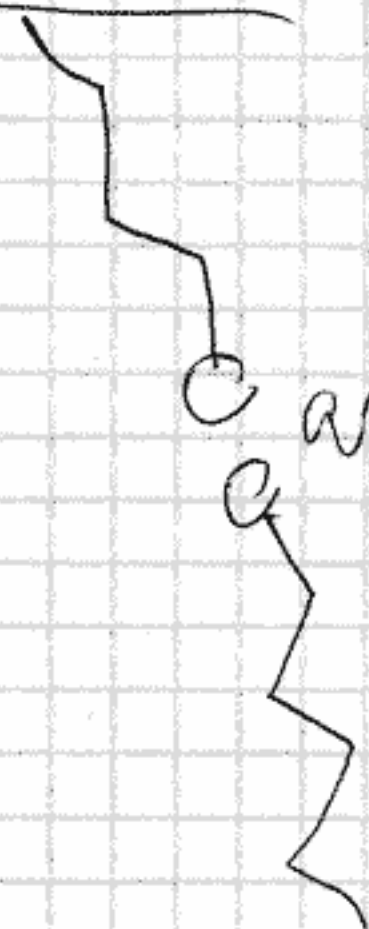
LUMO n3g3



tanitas

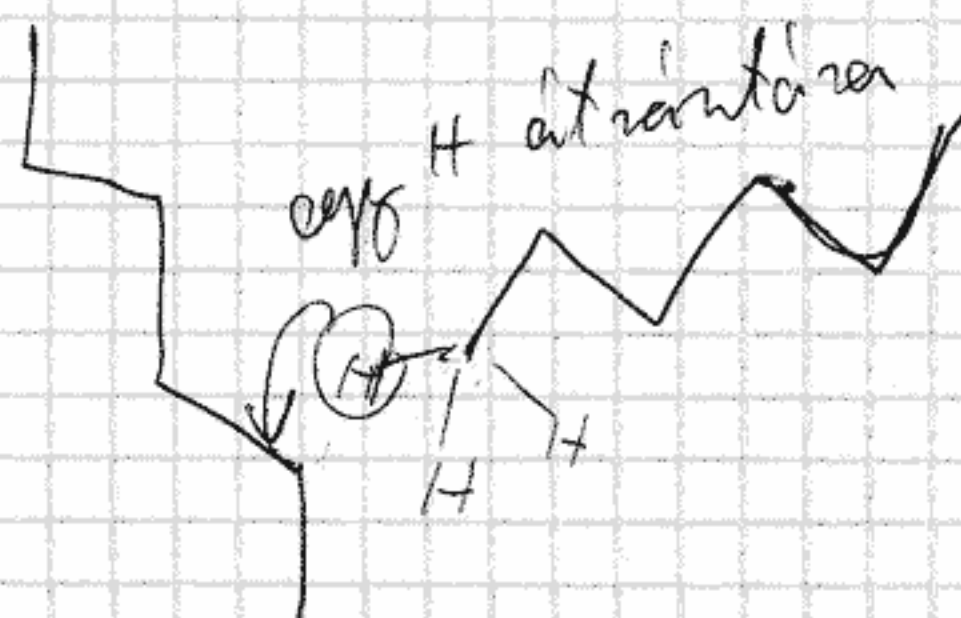
l3gerjenti3 nemj3: tanitas

retrogradáció



az az oldór végén irányával

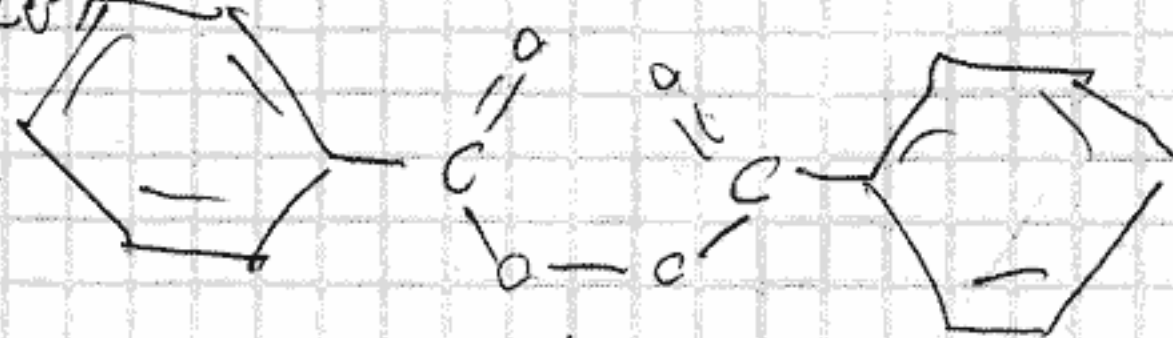
diszmineracionálitás



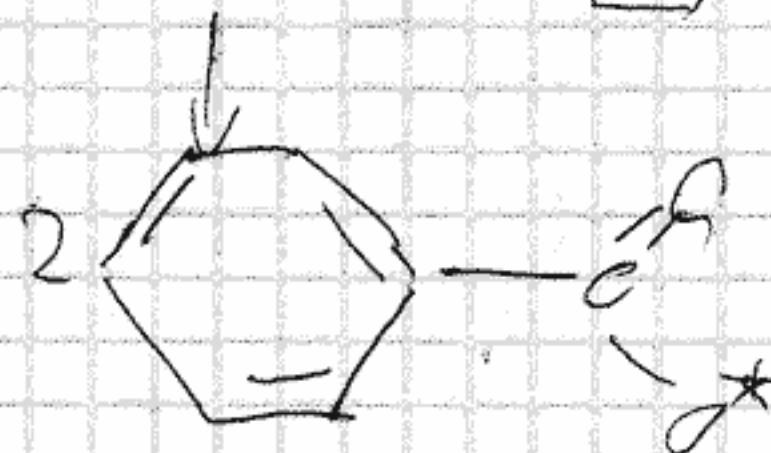
—C—

gyakori iníciátorok

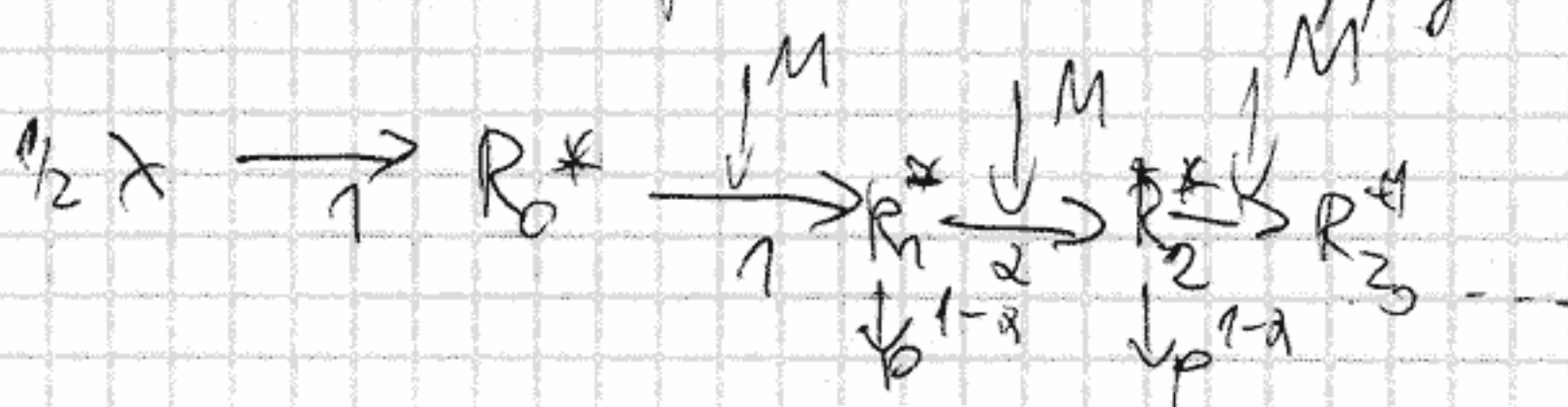
benzoid peroxidok



benzoid gyűjtemény



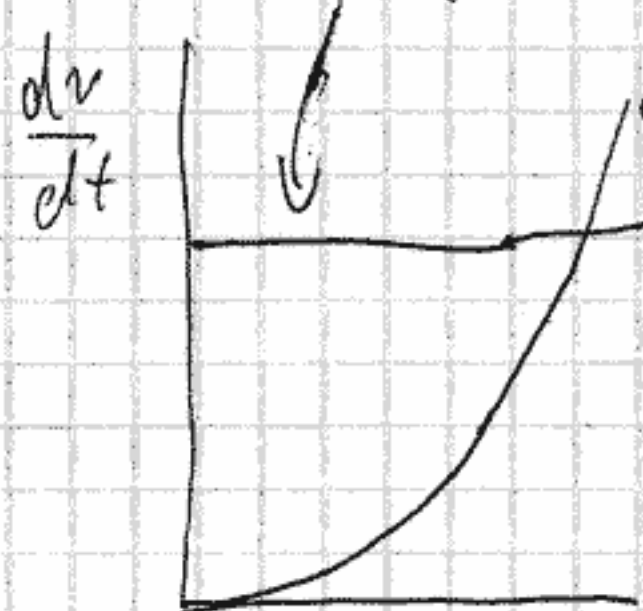
iniciátor = majd a szervesanyag → híg oldatban



feltétel: α nem függ a koncentrációtól

amíg a α értéket az adott anyag tömege

$\frac{dr}{dt}$ ← a láva térfogatjának változása a koncentrációval



$$\frac{dm_{i+1}}{dt} = \alpha r_i - (1-\alpha) r_{i+1} - \alpha r_{i+1} = \alpha r_i - r_{i+1}$$

$$\frac{r_{i+1}}{r_i} = \alpha \quad \text{geometriai sorozat}$$

$$t_i = \frac{r_i}{\sum r_i} = (1-\alpha) \alpha^{i-1}$$

A valószínűség, hogy belül a láva közepén lesz a disproporcionálódás, de nem változik.

$$p_i^{(a)} = t_i = (1-\alpha) \alpha^{i-1}$$

rekombináció geom sorozat egymással vett kombinációja

$$p_i^{(r)} = \frac{\sum_{k=1}^{i-1} t_k t_{i-1}}{\sum_{i=2}^{\infty} \sum_{k=1}^{i-1} t_k t_{i-1}} = (1-\alpha)^2 (i-1) \alpha^{i-2}$$

átlagos polimerizációk
 $\rightarrow$ a mérés miatt szükséges számítás

$$N_n \propto \frac{1}{1-\alpha} \quad N_n^{(2)} = \frac{2}{1-\alpha}$$

$$N_z = \frac{\sum_i n_i \cdot n_i \cdot i^2}{\sum_i n_i \cdot i}$$

számítás: $n_i = i$
 $\&$ átlag: $n_i = i^2$

számítás $\rightarrow$ számítás

lány / neutron verás $\rightarrow$ számítás

számítás:

$$N_w = \frac{\sum_i n_i \cdot i^2}{\sum_i n_i \cdot i} = \frac{M_2}{M_1}$$

[]

relatívindex index: $I_{PI} = \frac{\text{számítás}}{\text{számítás}}$

$\hookrightarrow$ Milyen név az elem?

diszkrét: $I_{PD} = 1+d=2$

relatív: $I_{PD} = 3/2$

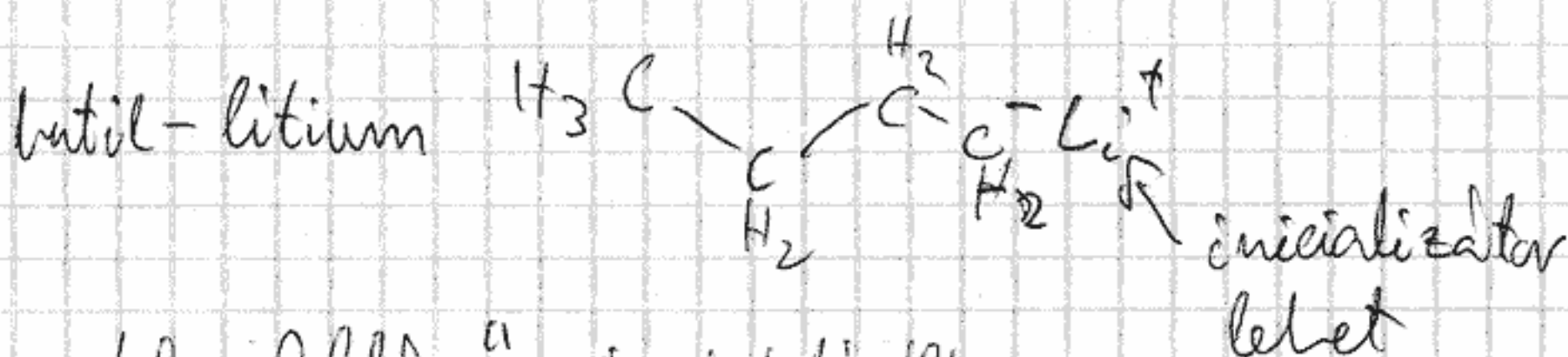
innen az elem állt. jé a név elem?

09.22.

Vizsgálataim alatt keskeny tére.

am. él polimerizáció

élő polimerizáció



gyűlölet: hely. telítettség iniciálizáló

itt egyenes iniciálizálunk!

Megmarad az aktivitásunk.

Attér marad: de átjárnak

monomerek, és a lánc.

lamin-hidro-fluor

H_2C vagy aldehyd károsod

Levegőtől óvatos

—c—

A láncristát olyannal vesszük $n = \frac{1}{x}$ a növekedés ideje. x : polimerizáció

$$x_i^{(e)} = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{x}\right)^i \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{m-i}$$

$x \gg 1$ $m \gg 1$ $m/x = N_m$ = konstanta

↳ lesz Poisson eloszlás

$$x_i^{(e)} = \exp(-N_m) \frac{N_m^i}{i!} \approx \exp(-N_m) \left(\frac{N_m}{i}\right)^{i-1}$$

néhány: N_m és

Az elméleti PDI nem elérhető

$PDI \approx 1,05$ tipikus

↳ nem villanást nem a reakció elindítása.

Poli(enzimáció)

→ nem titáció

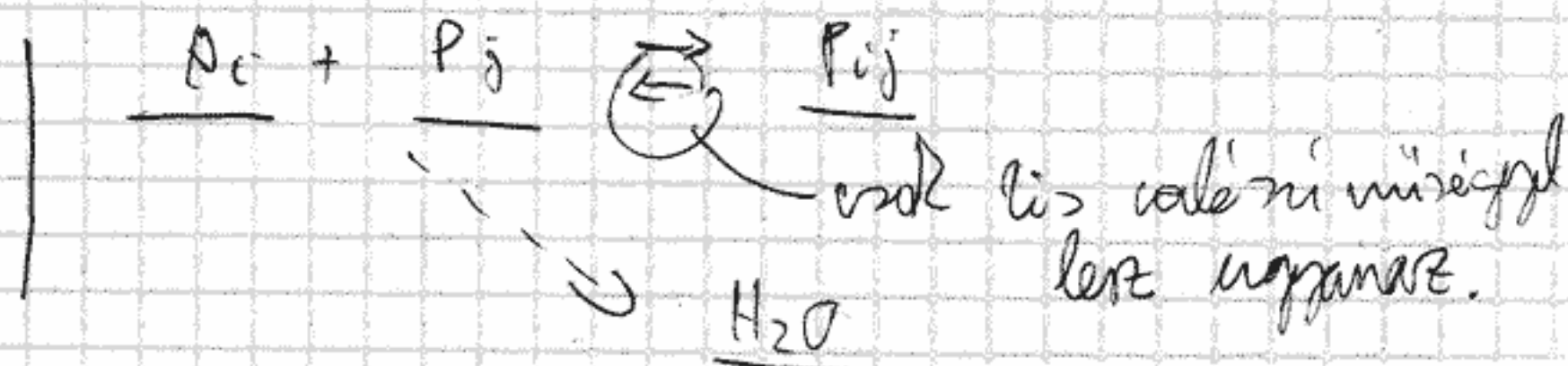
→ egyfajta

- hőmérséklet

minden körülményen stabil
(hőmérsékleti stabilitás)

- reakció egyenlete

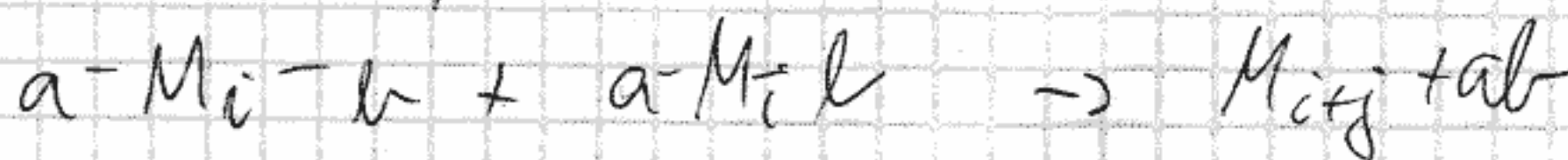
- a lánc mindkét vége nő



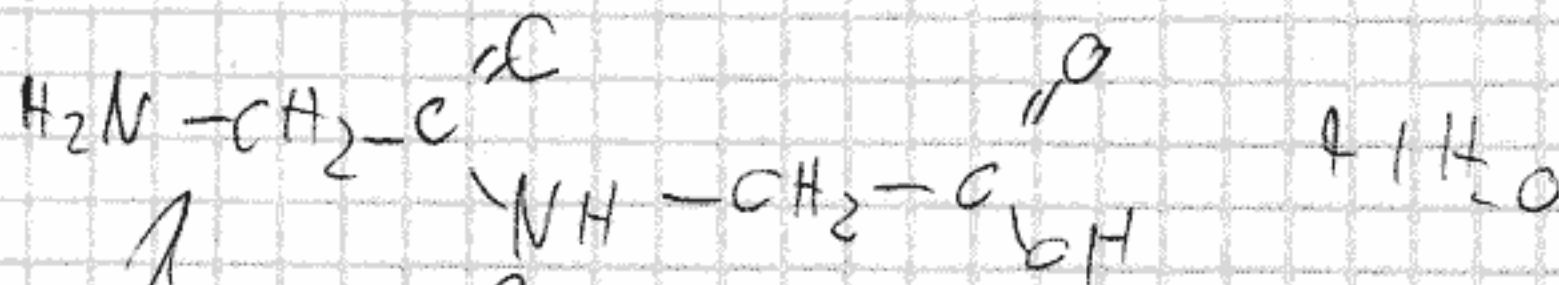
Nelkülül a hőmérséklet az egyenlet

100°C felett: a víz elpárolog → nincs.

a két kettő csomópont közötti monomeres → kettős kötés.



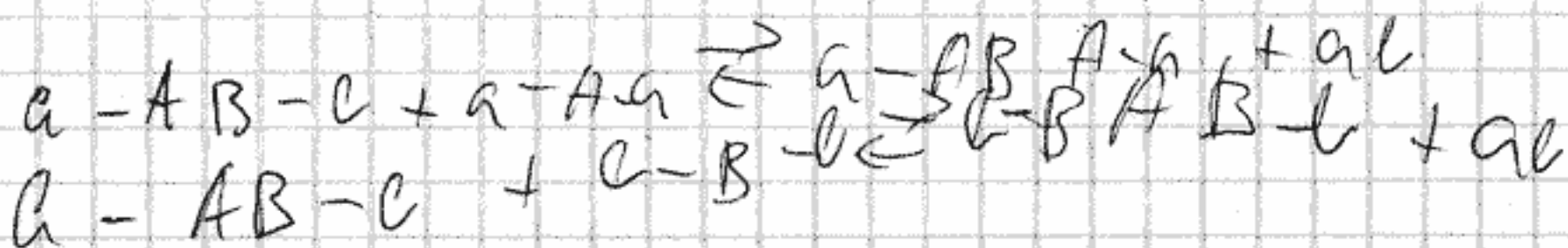
H₂ = gáz



dehidratált
kötés

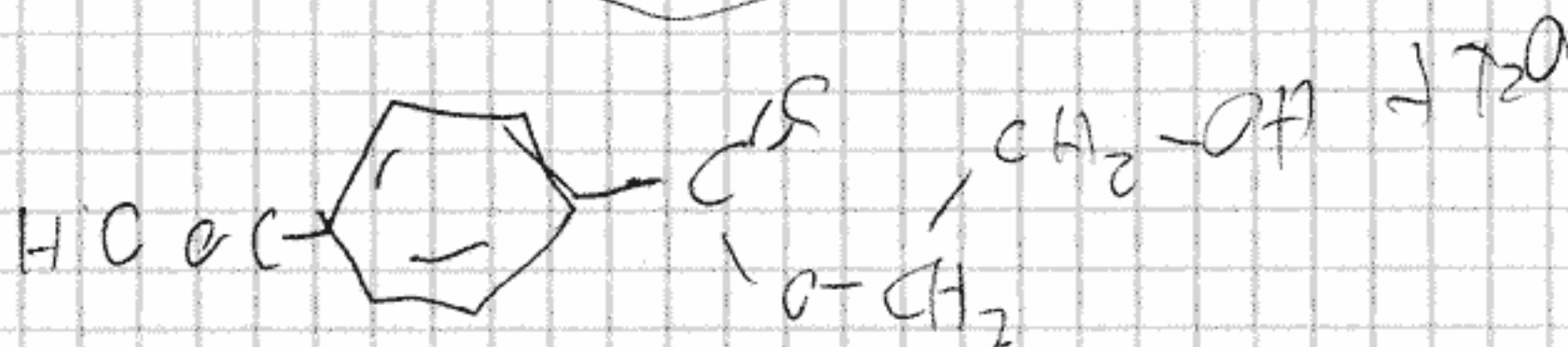
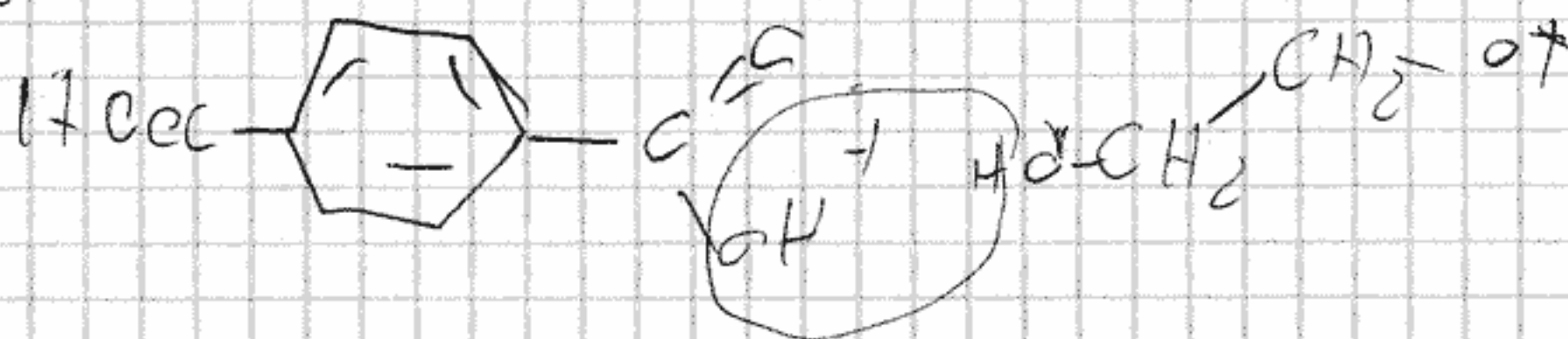
amid
kötés

Hetero polikondenzáció



--- ABAB AB --- feltételek

nl = voliónter



előadás

homo - vol

n_c észlelt moláris tömeg

$n = t$

$$r = \frac{n_c - n}{n_0} \quad \text{reláció}$$

r : annál valószínűbb, hogy a v. b.

(1-r) egy adott körön már elszájt nem reagált

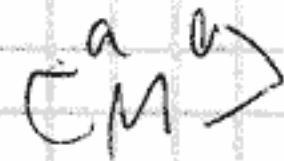
$(1-r)^{i-1} \leftarrow$ val. b. mellett annál valószínűbb

hogy i-hoz való monomert találunk

Poliaddíció



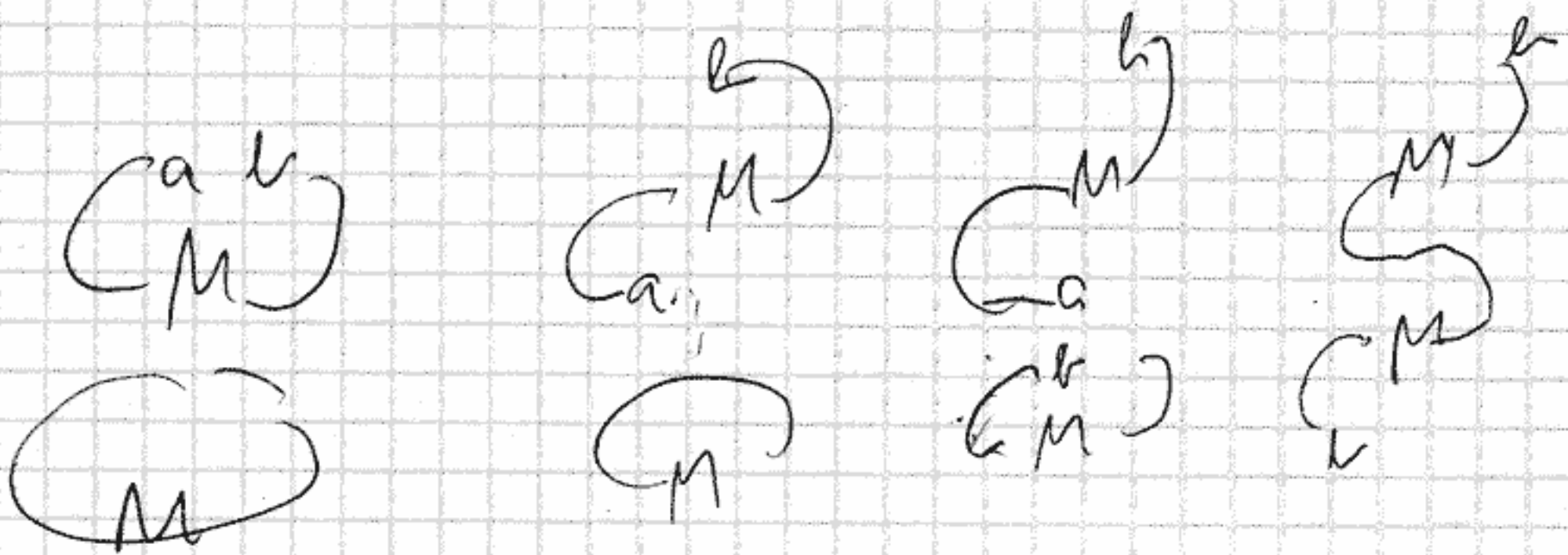
+ a b - at



összoldhatóság 7-8

nagy gyűrű monomerek

nem vették, de poliaddíciók
váltak



$$x = [a, b]$$

az a poliaddíciós reakció

$$p_i(\text{reakció}) = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{x}\right)^i \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{m-i}$$

Szerkesztet

dimenziáltság, akár.

↳ vagy lehet az a valami különleges

~~híres~~
dendrimer

első
térháló

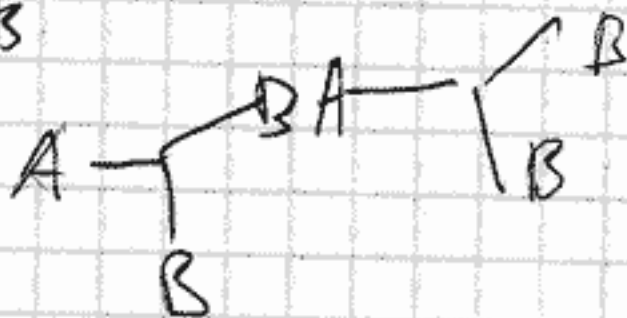
hírdőgáz

dendrimer

B-A lehet

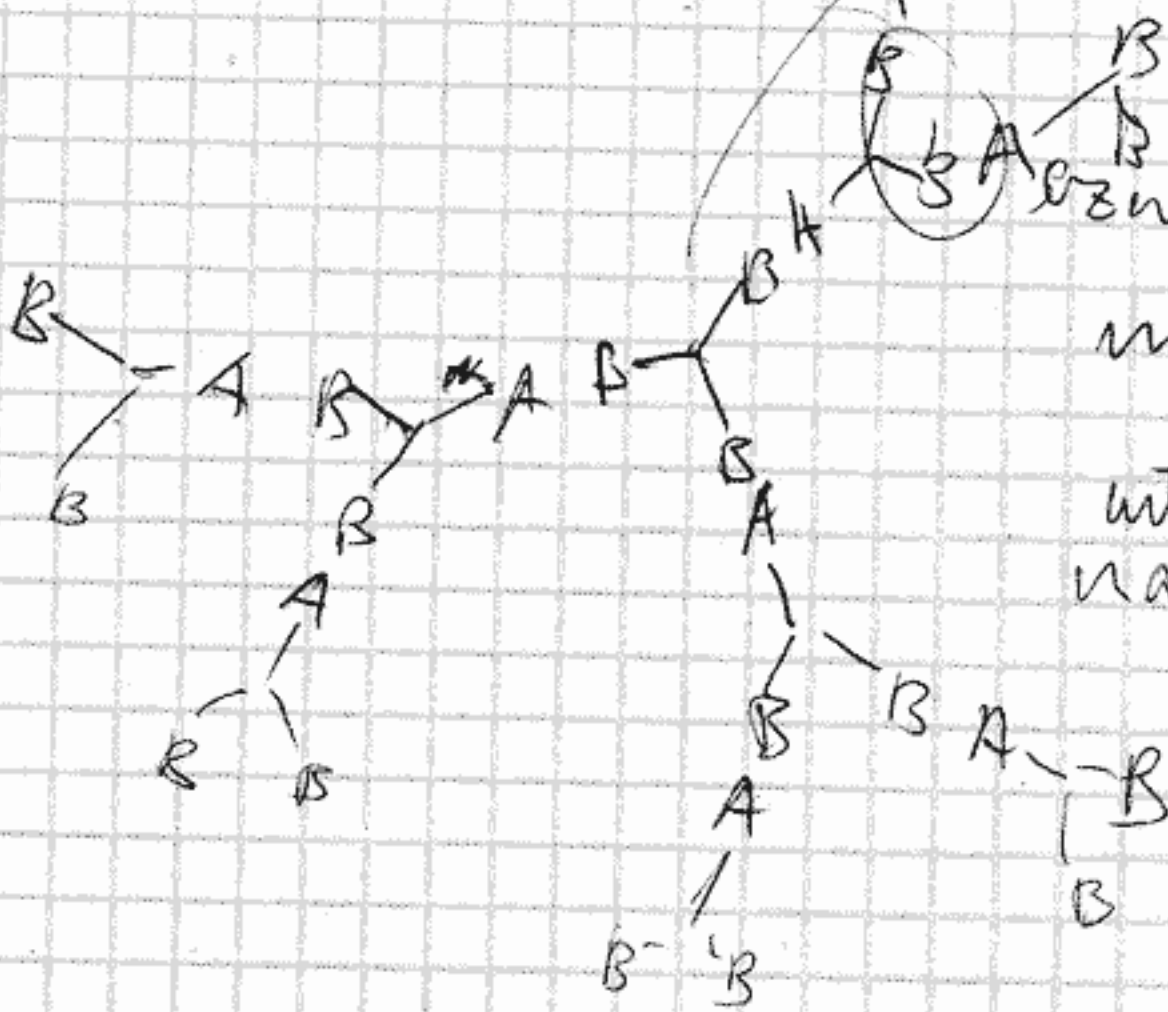
de 2x annyi B mint a $\rightarrow$ oldalsó láncok B

A
B



dendrimer

mag



ezután zárosor
majd oldalsó

utánna majd oldalsó
majd oldalsó
meg: + (B, B)

monomer csak

2 (generáció)
(generáció)²

de már
egyszerűbb lehet csinálni

teljesen:

Polyadlerű C_{60} - teljes kristályos

Polymerizáció

Enyéműcs
(allende)

Polimerizáció

Polimerizáció
(allende)

Descartes szabály: teljes kristályos

Belül

Polimerizáció

3n-6 dör

1. Polimerizáció:

$\frac{L_{12}}{1-2}$

2. Polimerizáció

2

$(\theta = \pi - \theta_{12})$ egyenlő az
irradiációval

$\theta_{122} \leq (2, 1), (2, 3)$

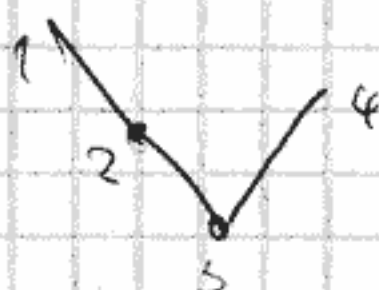
3. + teljes kristályos nem

(kristályos)

$\pi_{1234} = \langle (2, 1), (1, 2, 3) \rangle$

4. torzió nem

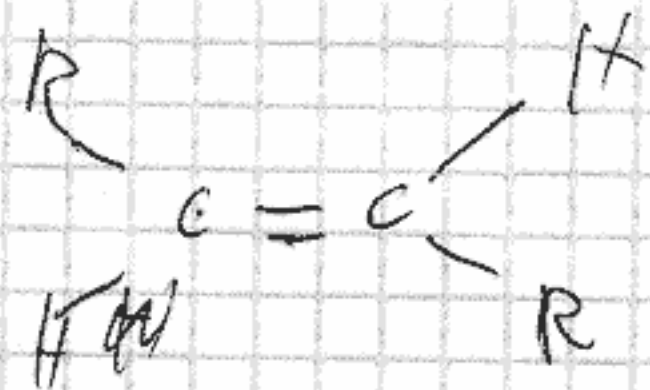
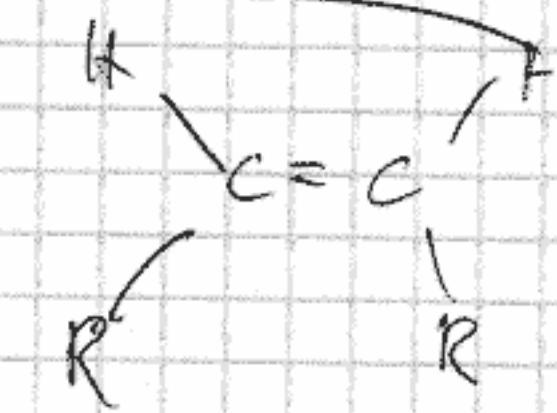
$\phi_{1234} = \langle (1, 2, 3), (2, 3, 4) \rangle$



ϕ_{1234}
itt is nem lehet
nem lehet

Stereo izoméria 3 néldarab

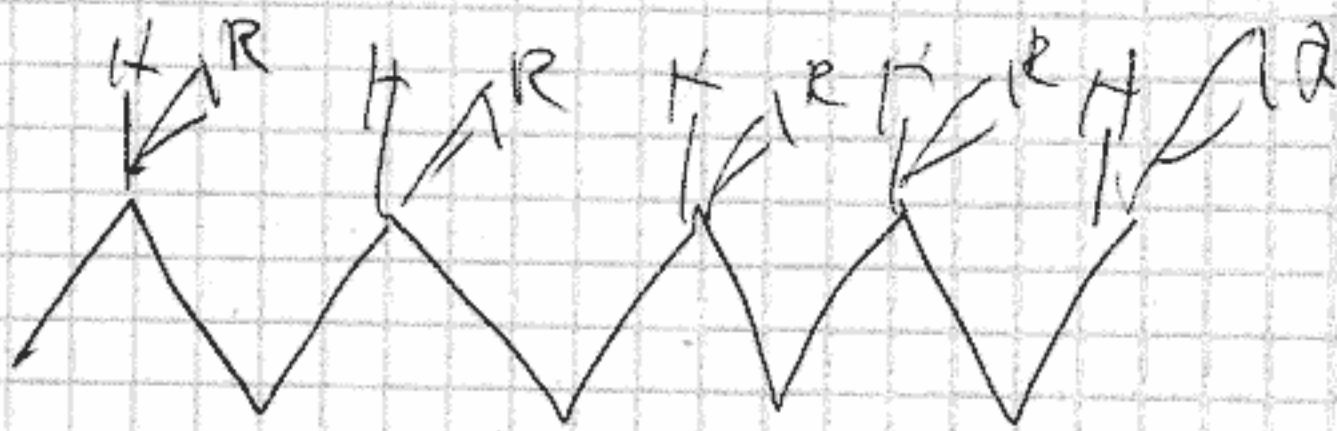
cis trans



úgy

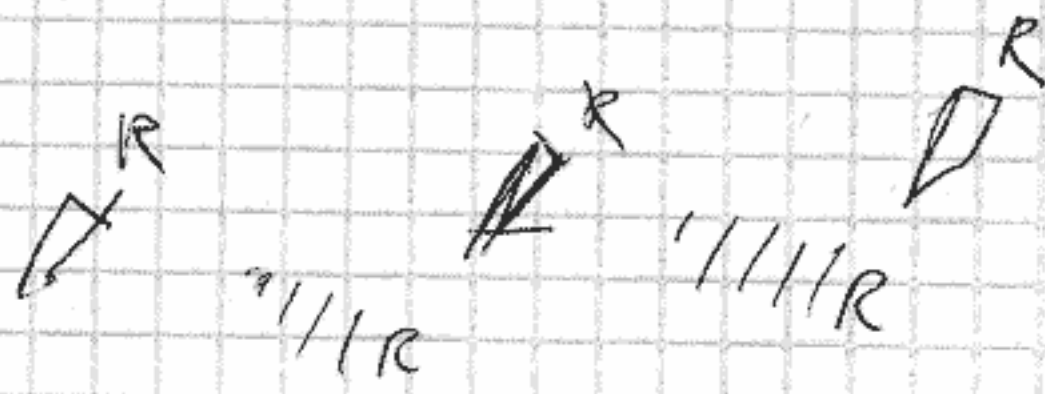
Optikai izoméria

1 zatarítás



Erőteljes
ben!

néreltárolás



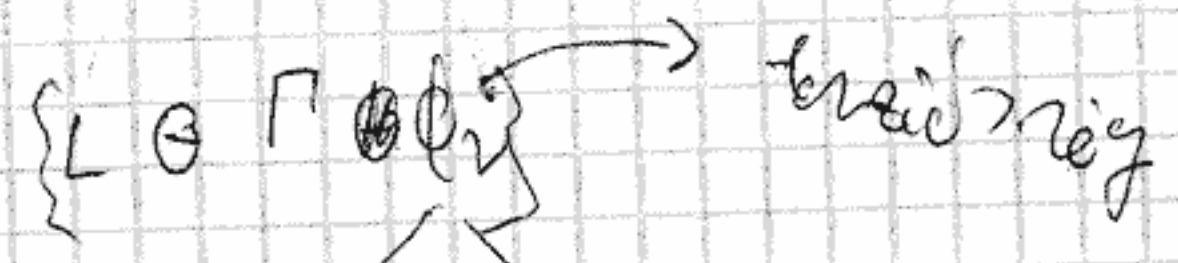
stabilis → rendszerben

} amint lehet!

Poliacetilén kémián villog

09.29.

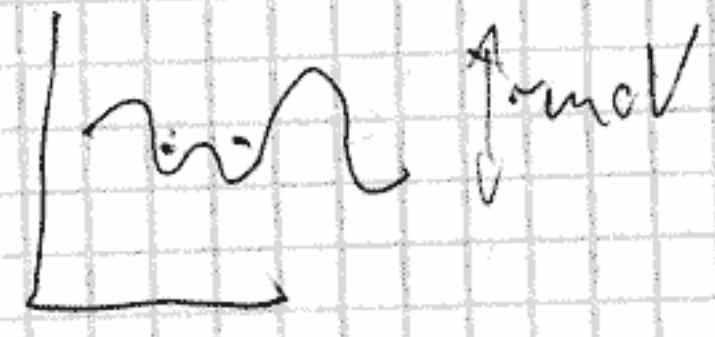
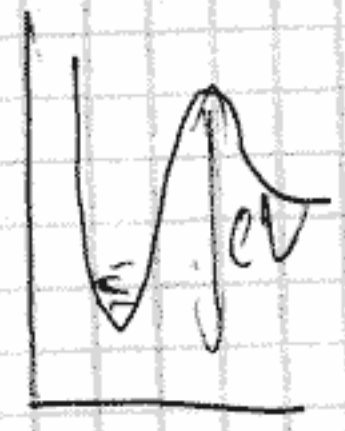
konformáció: a természet változó véne.



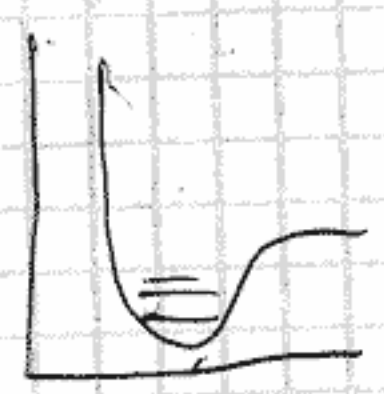
nagy E
ha vált

ΔE
hosszok vált.
konformáció

L
(Δt km)



Θ
Lát
négy



Φ
szél
zárójel
négy



cis-trans



n atomes lineáris polimer lánc

$$3n - 6$$

$n-1$ $L = \{l_n \dots l_{n-1}\}$ két hajt

$n-2$ két vég

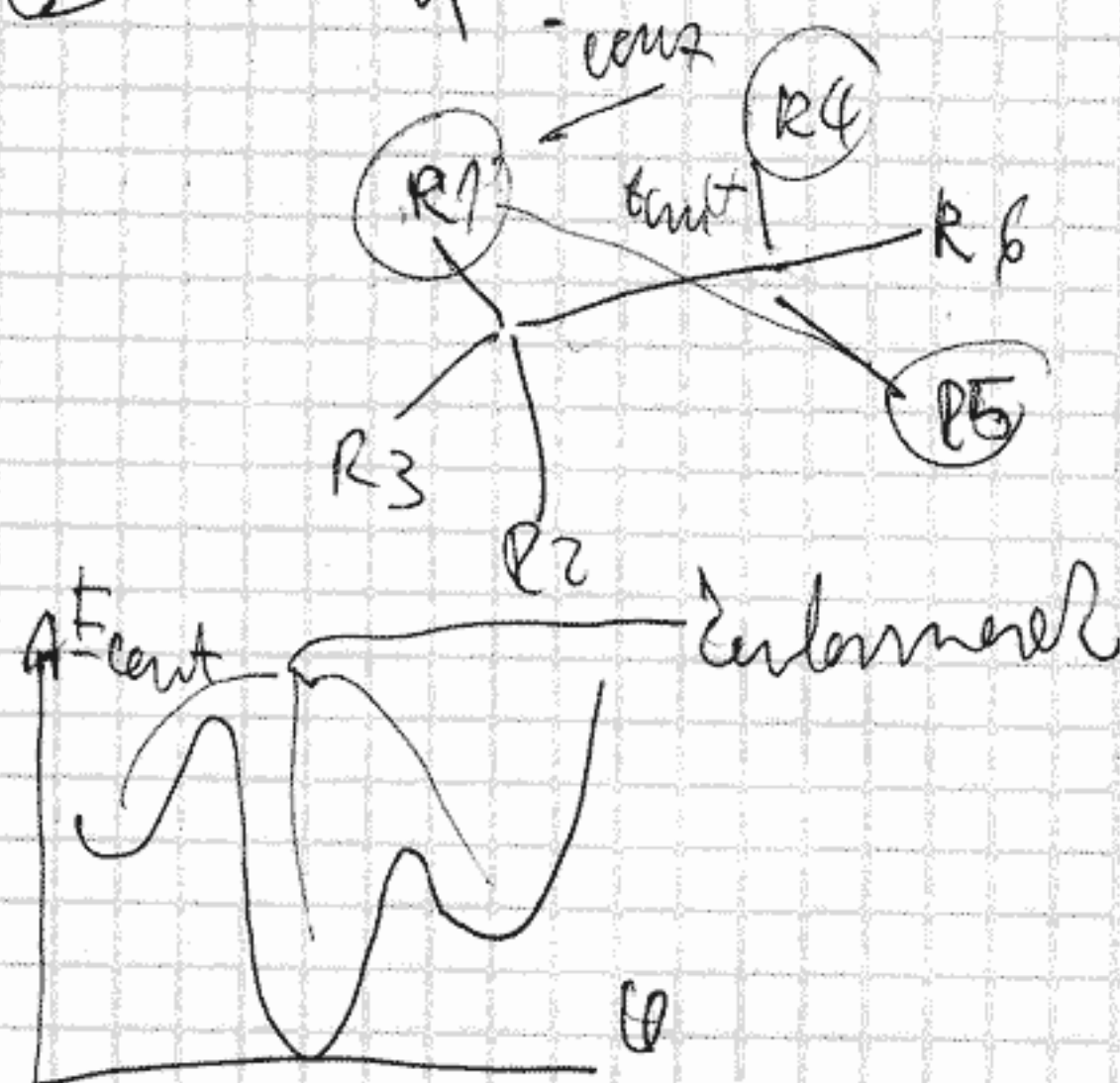
$n-3$ barázis vég $\phi = \{\phi_1 \dots \phi_{n-3}\}$

globális hajt ϕ

lokális hajt ϕ_i

konformációs analízis → konformáció meghatározás

0. lépés: elhelyezés a síkban



szórozó atom → magasság mintán működés
alkalmazható.

hossz - híd működés, molekula mechanika

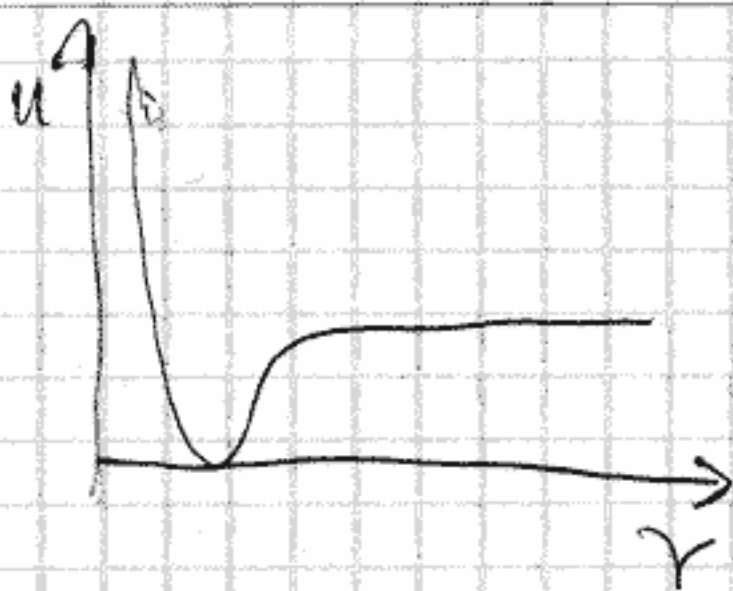
mekkora? Zöldeszt.

elektrosztatikus

H-híd

van der Waals típusú bh.

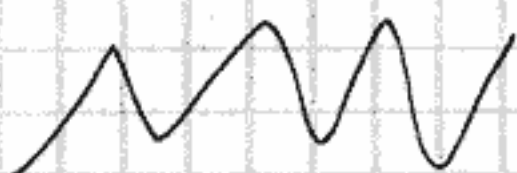
Lennard Jones $\sim \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6$



$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

r_0 : ~~minimum~~ V. V. ^{repedet} _{önny}

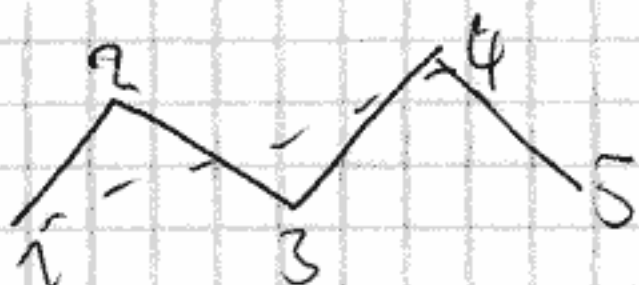
$$U_0 = \begin{bmatrix} U_{0A} & U_{0B} \\ \text{atom} & \text{atom} \end{bmatrix}$$



A lánci polimer atomok között nem van

2j-t. 1-5 is távolabbi szomszédos
 nem van.

1-4 típusú modellre: $\text{tenard} - \text{pres} + \text{torzió}$ met

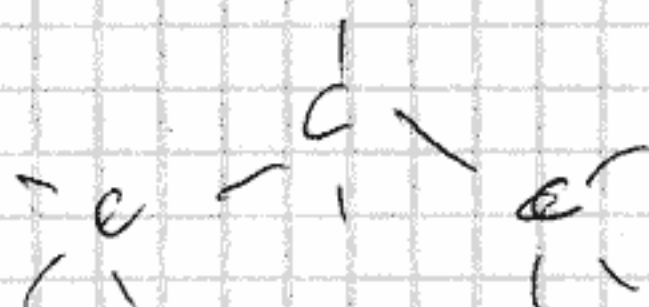


$$U_{\text{tors}} \sim (1 + \cos(3\phi_{1234}))$$

$$U(1,4) = (1-x)U_{Lj}(r_{14}) + xU_{\text{tors}}(\phi_{1234})$$

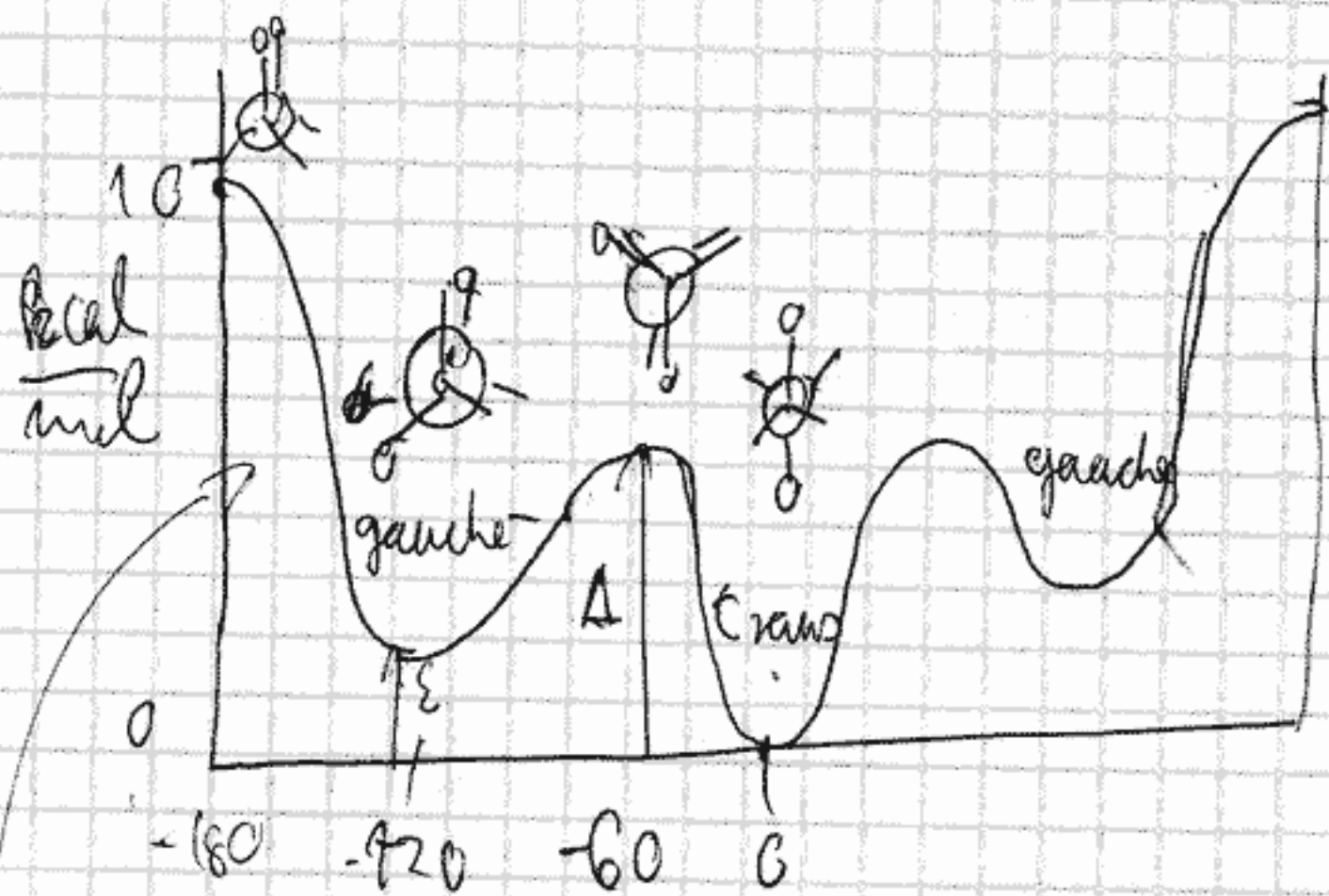
($x = 1/2$ ut.)

Lánci $\rightarrow$ is molekulákhoz modellanyag tulajdonságai
 - egy rész.



n - $\rightarrow$ ^{átom}
 $\uparrow$
 $\rightarrow$ ^{helikális}

in kútan kont. merészei



"Azide" nagy részt a két kényszerű tölti rezgés.
(2 fs = T)

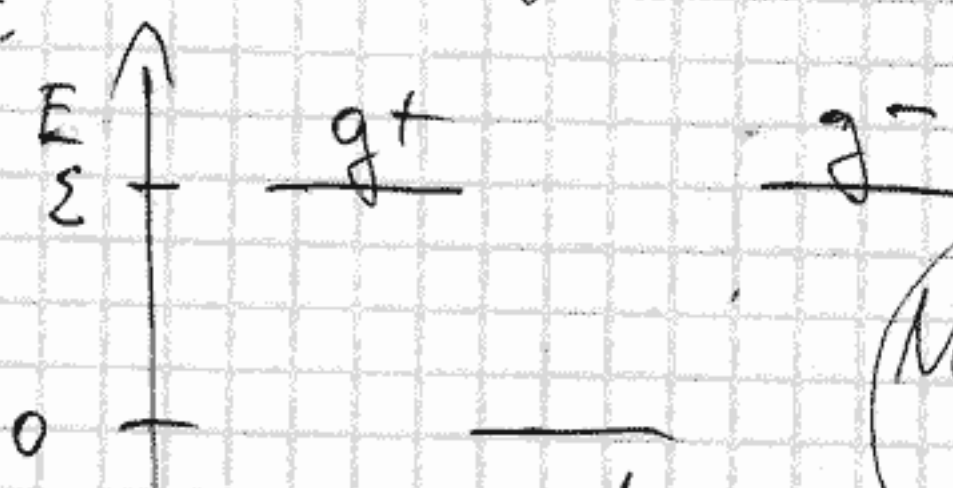
itt nem is szólt át menni, nincs de leg
legye

Mit mond ez a polietilénről
feltételezve

→ $E(g^+) E(g^-) E(t)$ legyen mint
a nemmel tartószám.

→ a konformációk léteztetése

→ Heurisztika: Σp_i



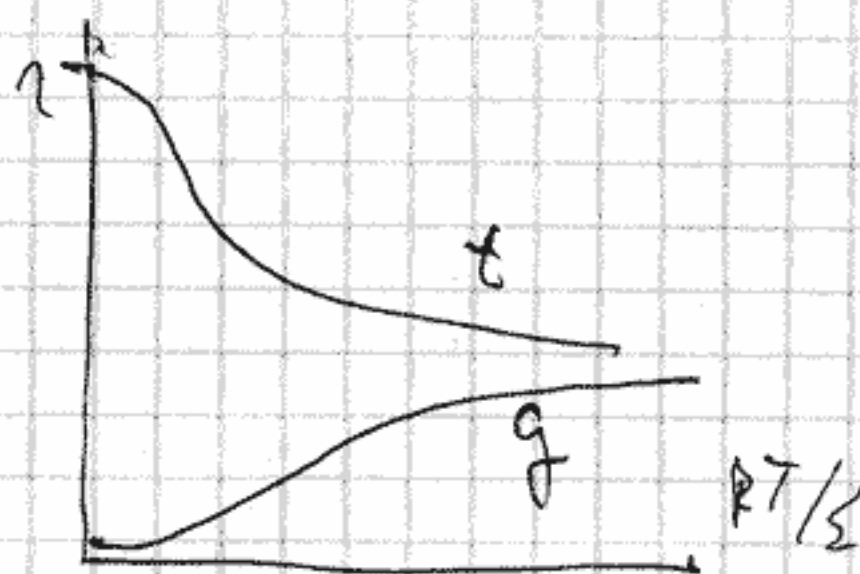
Nem német
a kényszerű
minimum
jelen?

trans konformer:

$$N_t = (N-3) \frac{1}{1 + 2 \exp(-\epsilon/kT)}$$

gauche konformer:

$$N_{g^+} = N_{g^-} = (N-3) \frac{\exp(-\epsilon/kT)}{1 + 2 \exp(-\epsilon/kT)}$$



egyszerű kombinációk száma $N_d = \frac{(N-3)!}{N_2! N_{g+}! N_{g-}!}$

nagy T limit $N_d \rightarrow 3^{N-3}$
(t és g +/- egyt. való.)

$T \rightarrow 0$ limit $N_d \rightarrow 1$

$N_g \rightarrow 0$

ennek megfigyelését általában az az üvegszerűségről

Más módszer: molekula dinamika

Mennyire kapunk hasonló eredményt:

C5001 C10004

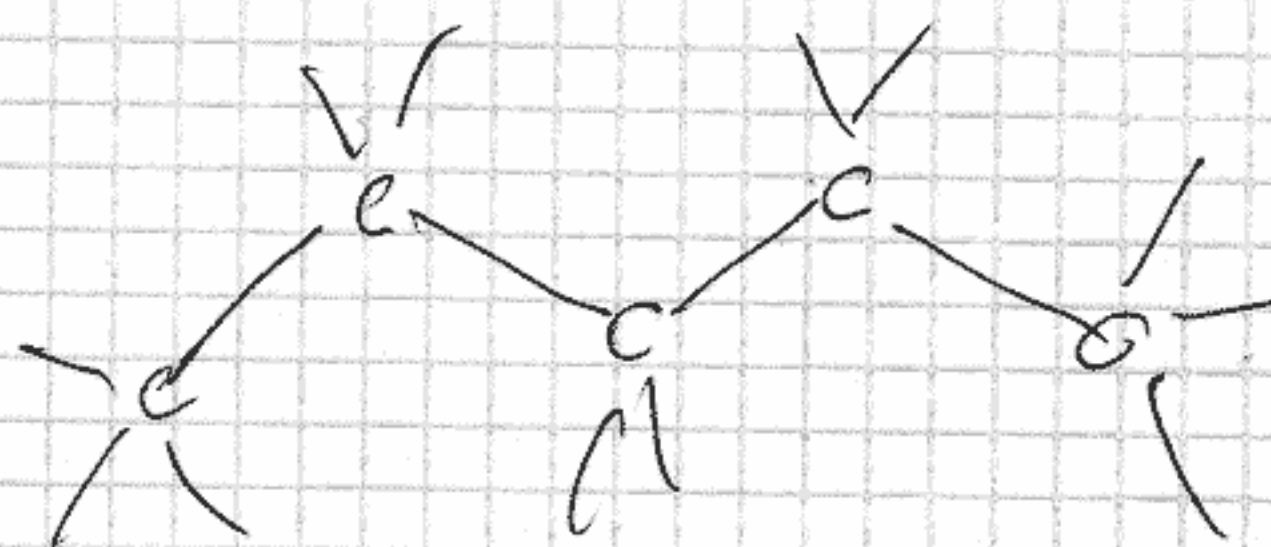
→ random kezdeti állás

→ időzáróval időnővel

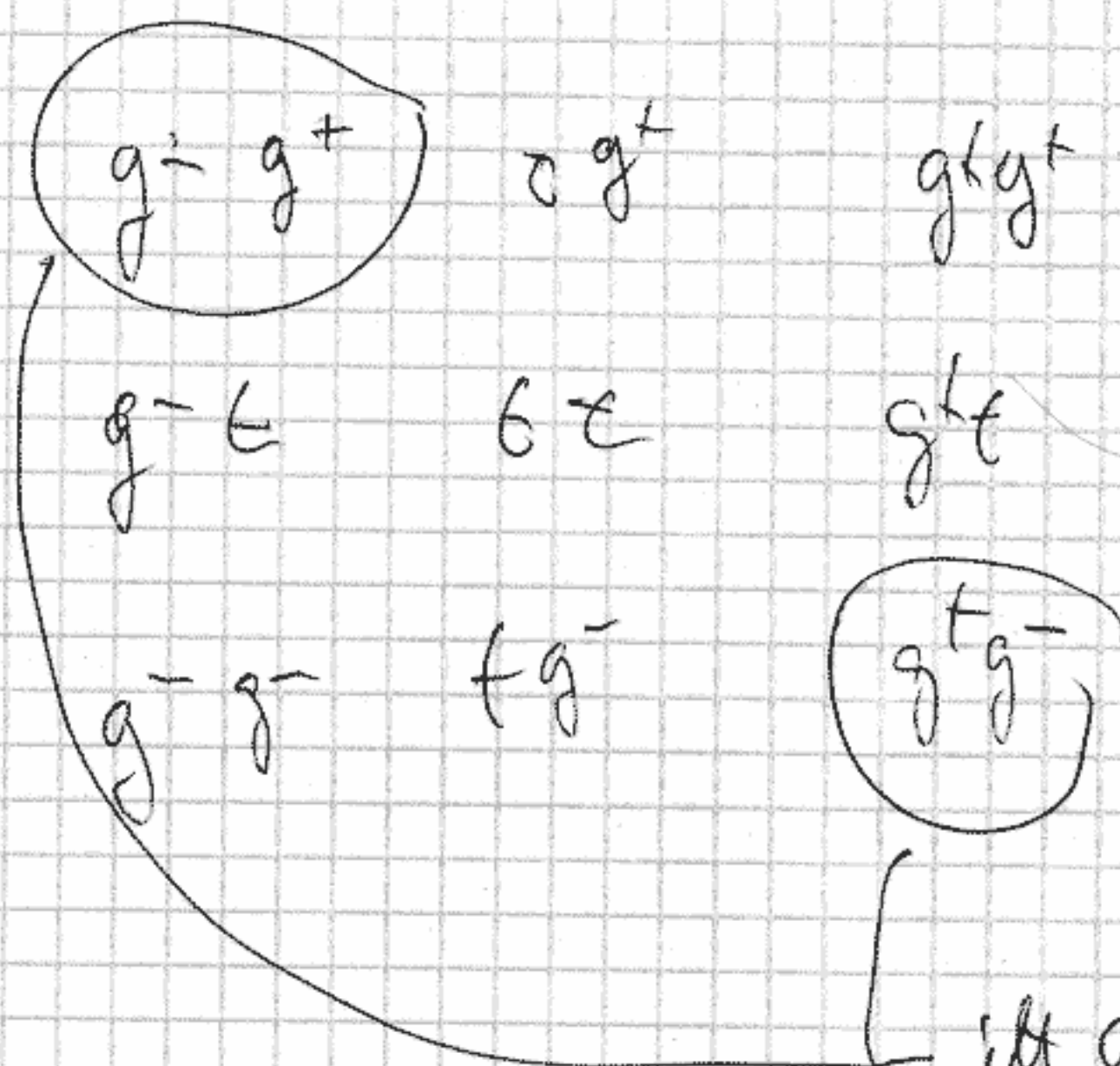
→ ezután molekula dinamika

Trimalizáció az idő lejártkor.

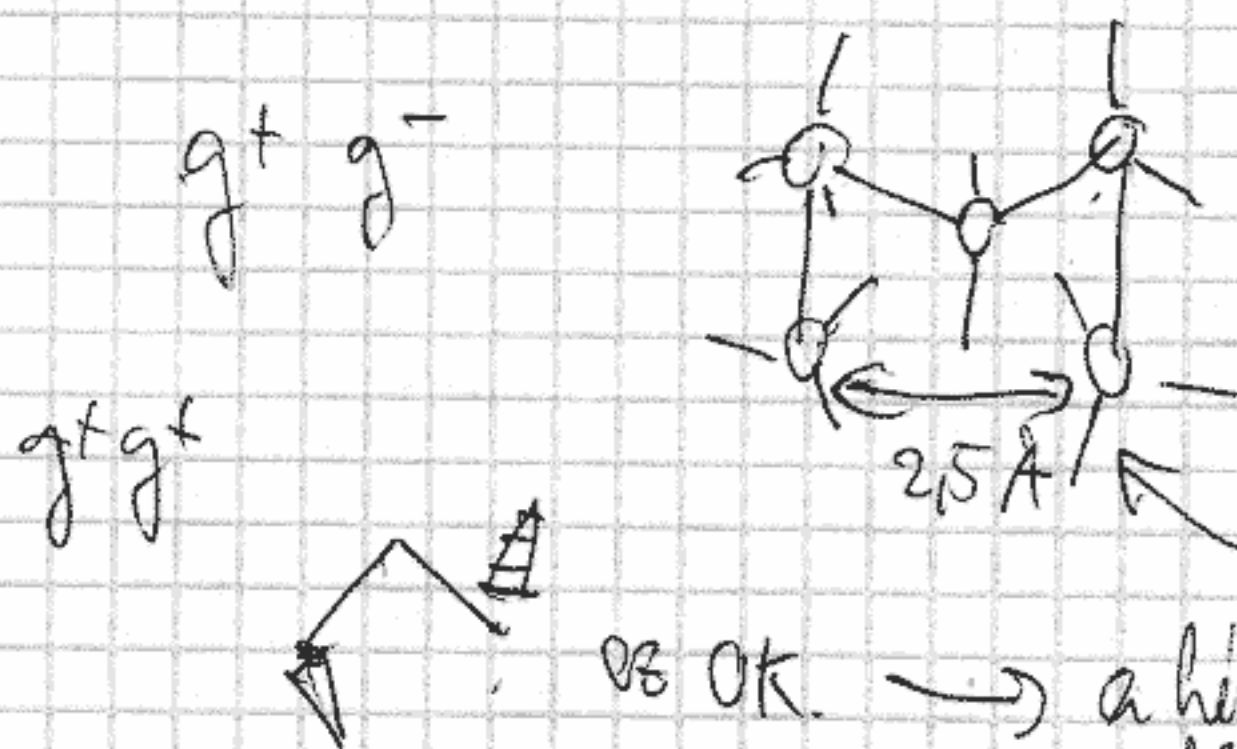
kooperativitás: ΔG a nemr. konformációk
 között
 modellmelletti:



u-pontán



itt a 2 közzettkén
 pont. - es keverés
 túl kicsi energiatud.

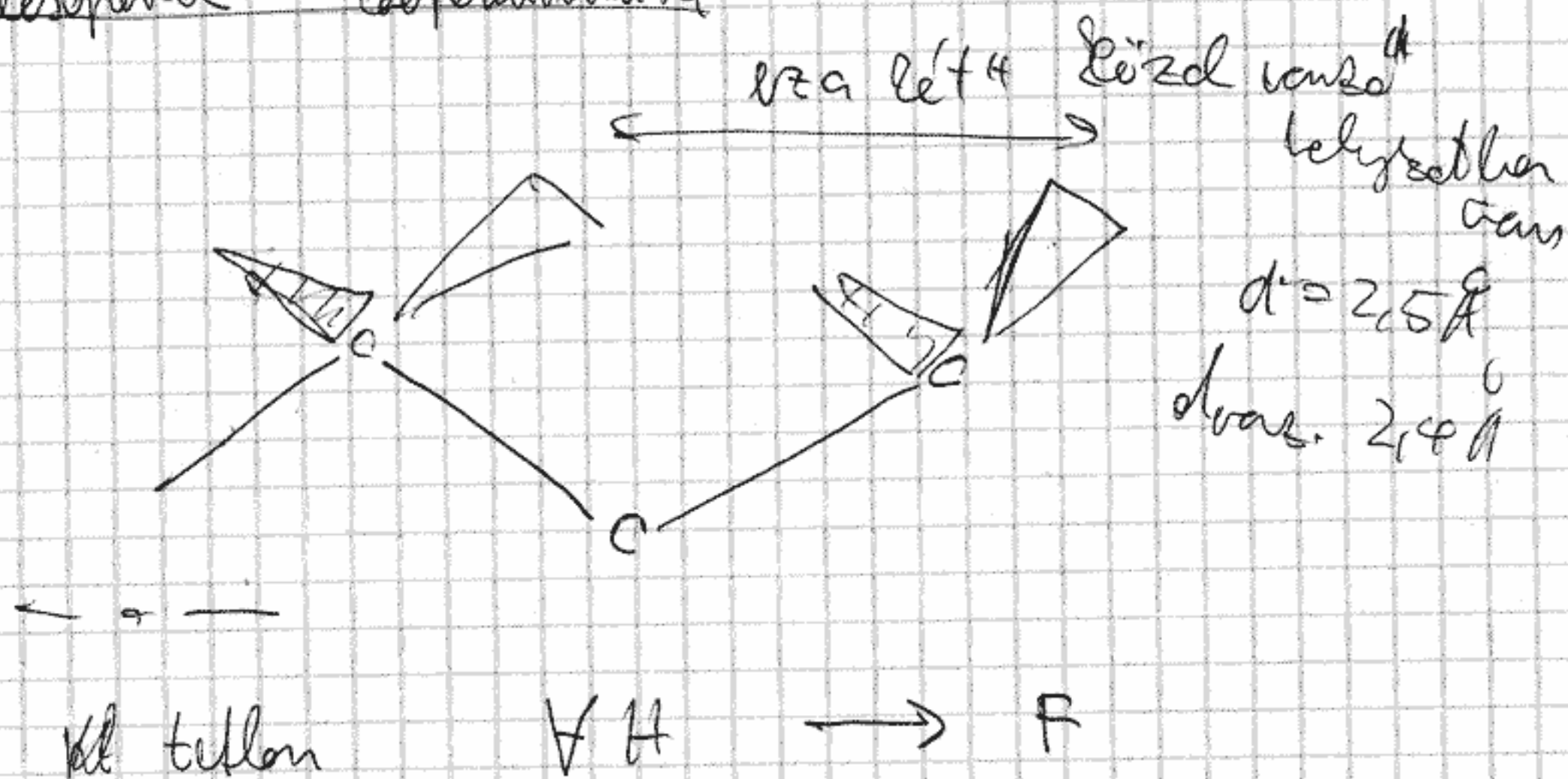


d. j. min: 3,4 Å

túl kicsi $\Rightarrow$ torz

OK. $\rightarrow$ a helixes szerkezet aránylag
 stabilizálódik

Alkatespontok kooperativitása



$$d = 2,5\lambda \text{ (dimenzió)}$$

$$d_{\text{Ljmin}} = 2,7\lambda$$

tanítás

a teljes létező oszcilláció
helix nem

periodus: 13 mm, egyenlő
6 bázis

$13/6 \rightarrow$ helix



mind $t \rightarrow t_+$ átmenet

mind t és t_+ - ban,

szil polimerizáció kinematika

helix, coil - model

polimerid $\rightarrow 1/2$

polimerid $\times$ helix = 12-es nemrész

Polimerizáció kinematika

10.06.

Küti hálózata: területi terjedés

szimuláció:

Tűny $\uparrow$ gyorsan vált. gátló — idő alatt
 $\downarrow$ levegő — selektív

átalakítás $N+1$

$$S^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (S_i^2)$$

TRP-es i . memória mutatás

teljes körű memória

$$S_R = \langle S^2 \rangle^{1/2}$$

gátló

levegő terjedés $\sim$

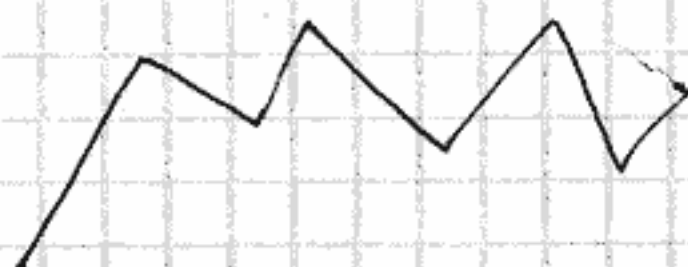
$R(r)$ = valós sűrűség terjed.

Idealis máhórnél.

N_s negyres

a_s negyres hossz

geometria: lényeg:



flexibilis $\Rightarrow$ random walk

$$R = a_s \sqrt{N_s}$$

$$R(i, j) = a_s |j - i|^{1/2}$$

↓
partál jelleg : $D=2$

$N \sim R^2$

$$S \sim \frac{1}{R} \sim \frac{1}{\sqrt{N_s}}$$

—c—

$$S_R = \frac{1}{\sqrt{6}} R \quad \text{lineáris relíner.}$$

közi állagpolimer

$$S_R(R, N) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3 R R_k} \right)^{1/2} R(N) = \left(3 - \frac{2}{R_k} \right)^{1/2} S_R(1, N)$$

$$S_R^0(N) = S_R^1(3N)$$

metabolizmus: különböző anyag
egy-egy ág

létükre alig van
váltás.

R és S_R kapcsolatait vizsgáljuk

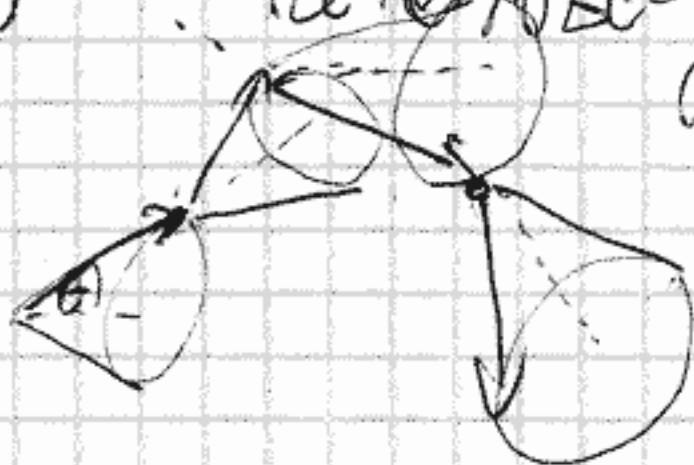
→ Primitív modell

$a_s =$ szétválasztás

$N_s =$ volumen frakcióra

A létük nem ilyen flexibilis.

→ rögzített ... Röntgenvizsgálat



normálalakú töltés eloszlása

$$\sum_{i,j} v_i v_j > 0$$

$$R_\theta \approx \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^{1/2} R_0$$

De az alacsony
volumen!!!

"gátlott relatív"

$$N(1 - \cos \theta) > 1$$

nem minden lant. egyformán

$$R_{\theta\varphi} = R_0 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2}$$

$$\cos \varphi = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi e^{-i\varphi} d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\varphi} d\varphi}$$

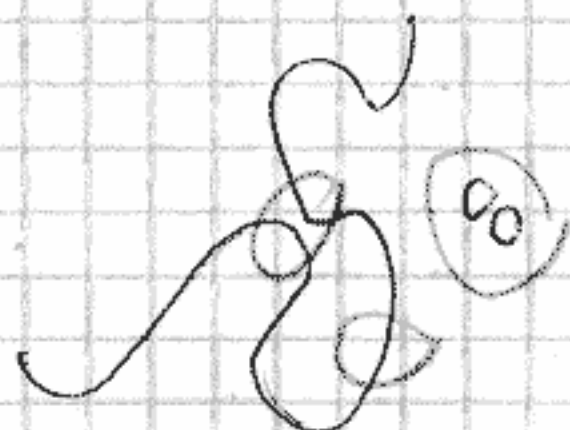
Ballapetűi Zsolt:

trans $\varphi = 0$

$$Z_{\text{gche}}(\varphi = 0) = \frac{1 + 2(-1) e^{-\varepsilon/2T}}{1 + 2 e^{-\varepsilon/2T}}$$

⊖ állapot: → rövid távú kh.
→ determinisztikus kh.

nem ilyen kh.



0

Takacs

T Nagy

0 ne húzódi?
N^{1/3}

0 húzódi
N^{3/5} (12)

⊖ kényszerlet: (kén)
ahol $\sqrt{1 - \delta}$ a közele

jé oldóner

$$E(\text{oldó} - \text{holi}) >> E(\text{holi} - \text{holi})$$

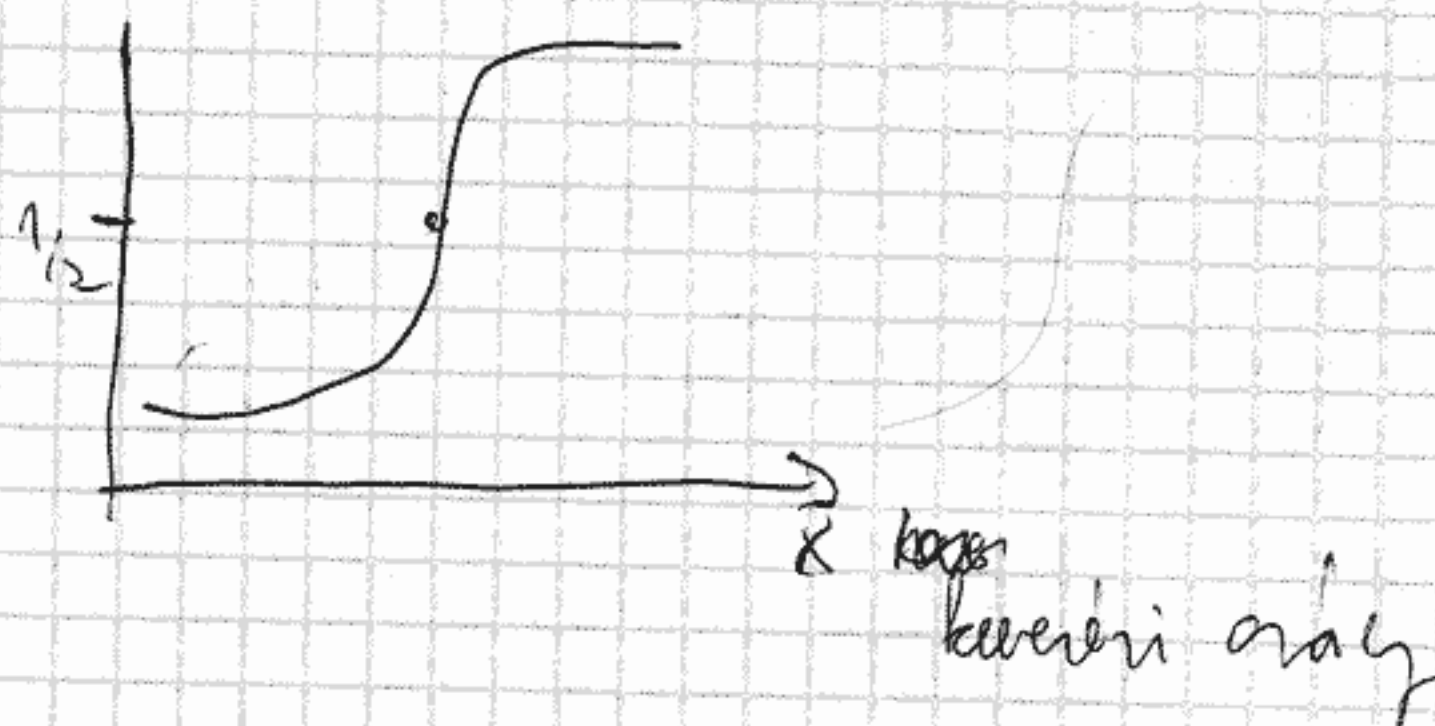
$\begin{pmatrix} \text{oldó} & \text{oldó} \end{pmatrix}$

sem

$$E(\text{oldó} - \text{holi}) << E(\text{holi} - \text{holi})$$

$\begin{pmatrix} \text{oldó} & \text{oldó} \end{pmatrix}$

van olyan jó - sem beérül amikor
a határát kétféleképpen egyenlőre
marad egy $\sqrt{1-\alpha}$ érték



Pelimer devalvál

A léne - léne
és a

léne - máris léne

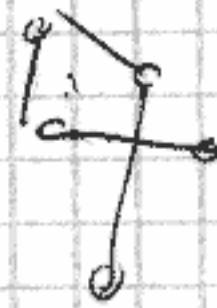
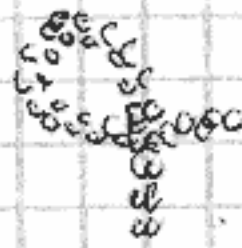
Ph. E - len országokban

↓
O dillemet

Derivatus regressmodell

→ teljesen flexibilis

→ jól adja a mértéket



maximált line.

$$R_m = EN \cos \frac{\theta}{2}$$

$$R_m = g_s N_s$$

gyorsulás:

$$R_e = C(t) R N^{1/2}$$

$$R_\theta =$$

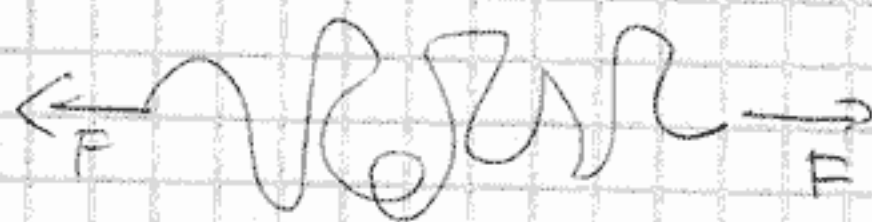
$$L_{\max} = \frac{R_m}{R_e} = N^{1/2}_s$$

↑
max.
nyújtási arány

$$R_e = P(r) \quad \text{re'v'ar}$$

A gumi rugalmasság termodinamikai alapja.

10.13



$$V = \text{const}$$



Szabadenergiák

Entalpia entropia

$$F = F(r, T) = U - TS$$

$$L = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T$$

L_e

L_s

$$L = L_e + L_s$$

$$L_e = L - L_s = L - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T$$

harmadik: $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_r$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial r} = - \frac{\partial L}{\partial T}$$

$$L_e = L - T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_r$$

Gumi rugalmasság termodinamikai egyenlete.

Szabadenergia?
(entropiától)

$$\kappa(r) = \frac{d(r)}{r}$$

Átlagosan
való. elvál.
távolság.

$$S(r, T) = 2 \ln R(r, T) = \frac{1}{2} \ln R + \frac{1}{2} \ln p(r)$$

$$S(r, T) = \frac{1}{2} \ln R + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2\pi R_G^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \frac{r^2}{R_G^2} = S(T) - \frac{3}{2} \ln \frac{r^2}{R_G^2}$$

A gesch - transz irány melys tartományban
megnyitott állapotban

$$F(r, T) = F_0(T) + \frac{3}{2} 2T \frac{r^2}{R_G^2}$$

$$L = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = 3kT \frac{r}{R_G^2}$$

$$L = Dv$$

$$D = \frac{3kT}{\alpha_s N_s} = \frac{3kT}{C^2(T) R^2 N}$$

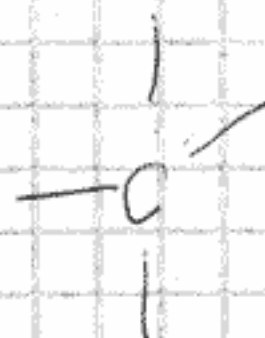
Magas hőmérsékleten
 $C(T) = \text{all}$

$$D \sim T$$

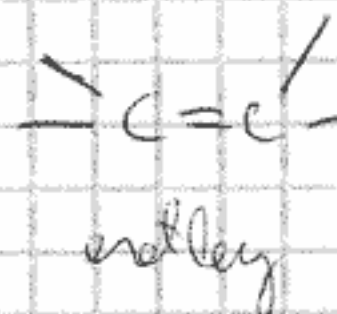
Konjugált szelvényi polimer (Kint)

(vezető)

eddig: telített szelvényi polimer



most telítetlen

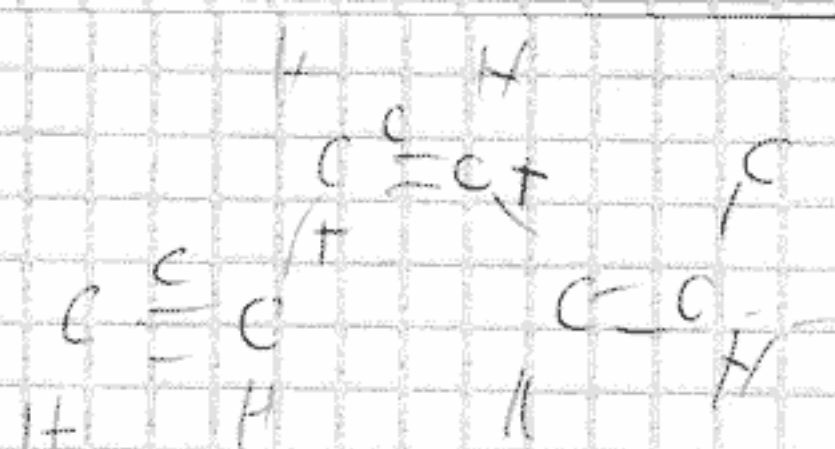


+ Konjugált 2 szelvényi polimer



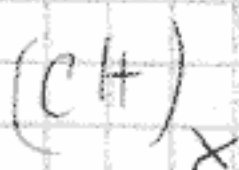
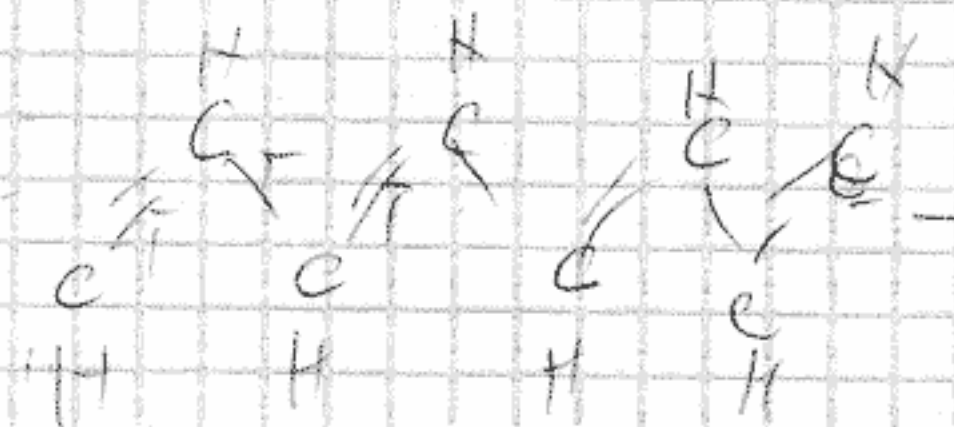
can 2. polinately

CIS



TRANS

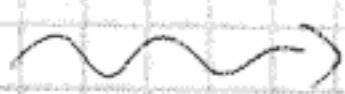
trans



all-trans

// nareben, alumlator, IED //

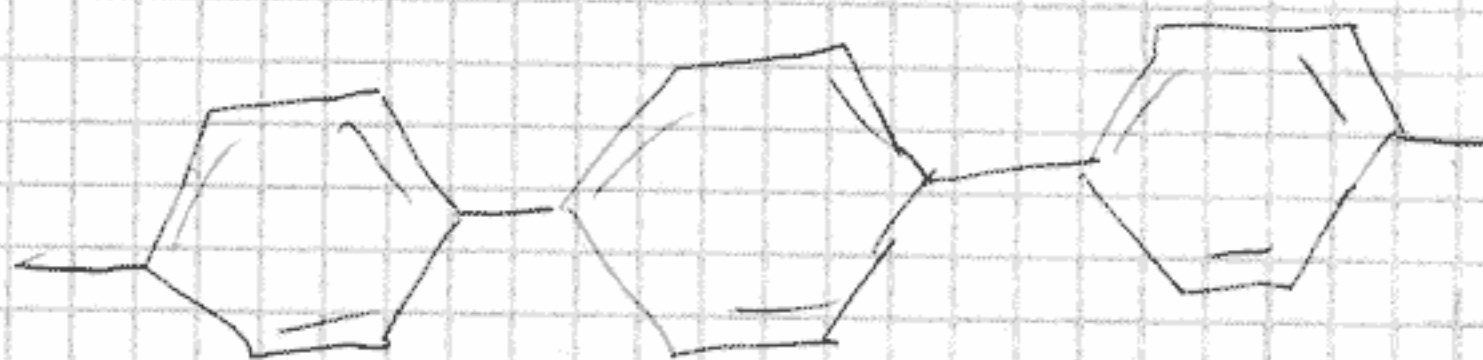
lutar



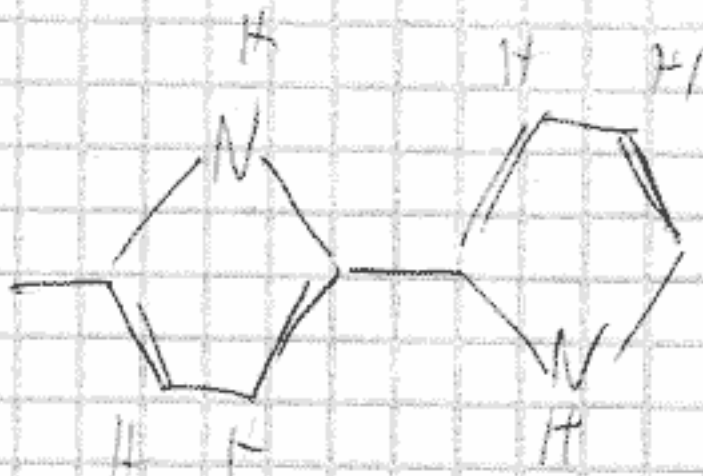
trans $\rightarrow$ cis atmeret

PPP

poli nareben



helixirolj

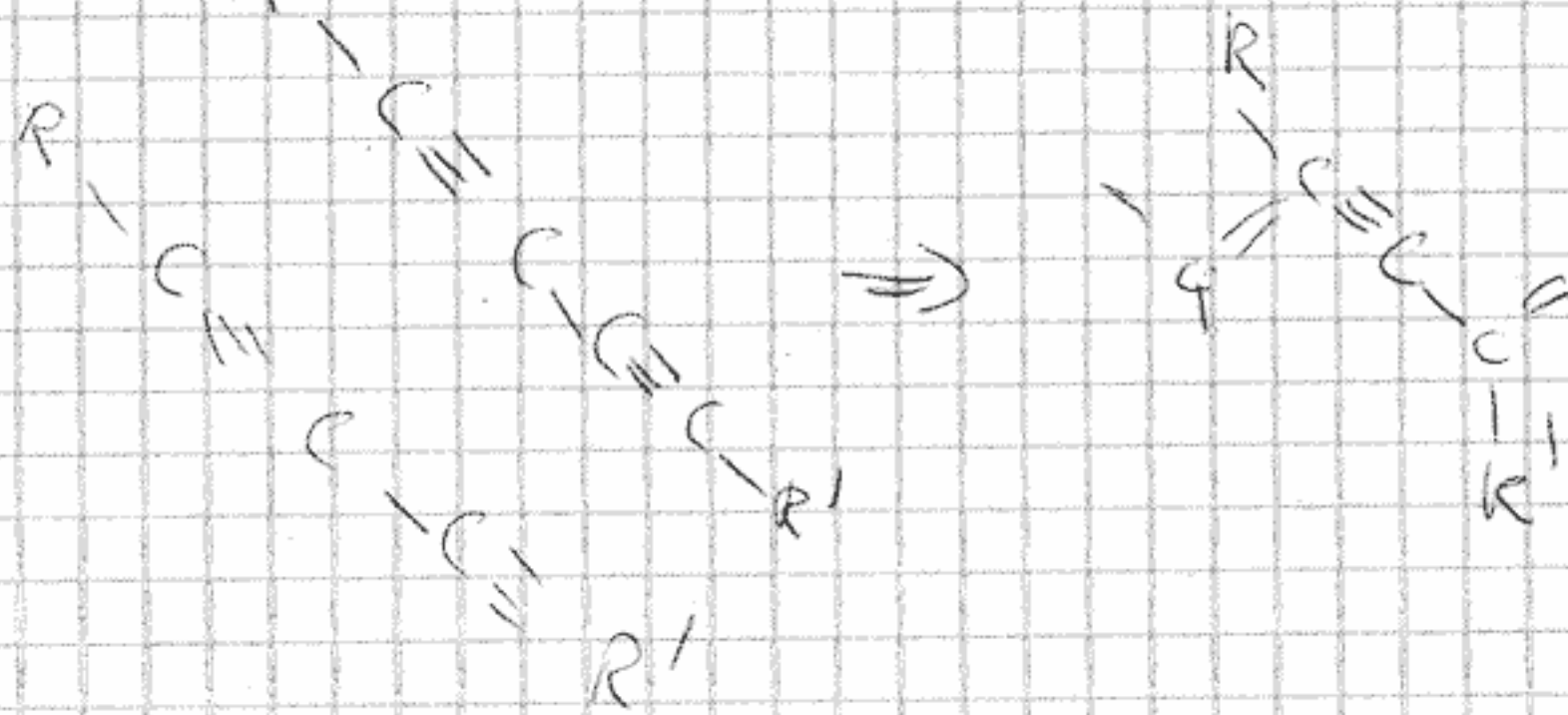


helianth



nem kengigelt,
de elatban le letet nem a H-at

Prüfung, megalis / King Hartmann



— C —

Polycarbene



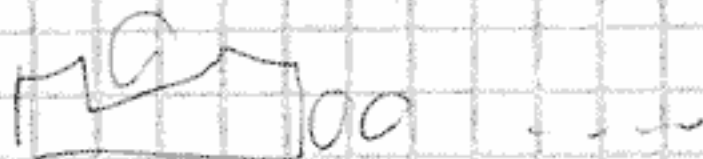
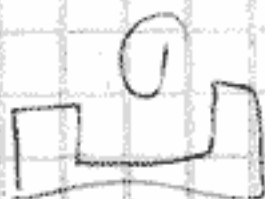
Carbene or can

emulsion or in as
~~Wasser~~

Zinn und a Poliacetylenol bzw. rzo.

Polimerel dahl = Polymerel dahl

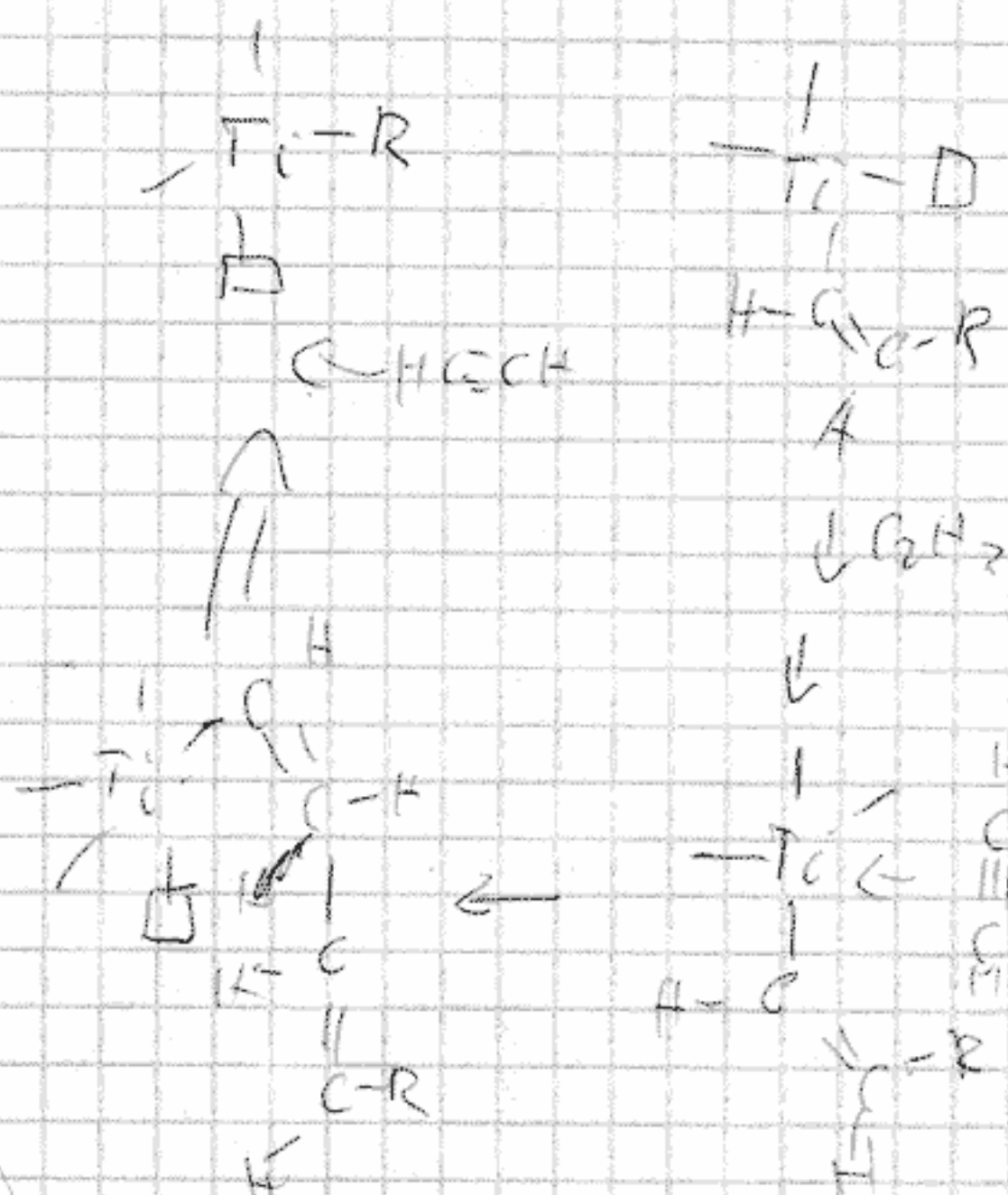
komplexes



Egyen-Natta katalizátor



↑ trietilén
↓ tetra butil



jel definiálunk: aze. polimer.
 - "ide" (nl: 3000) alatt atmenet magától
 relatív mértékben
 transz.
 → ezután Az atmenetileg atmenetileg

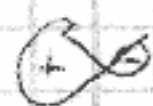
Sauerbrey

sp hybrid

sp^1



$$\frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$



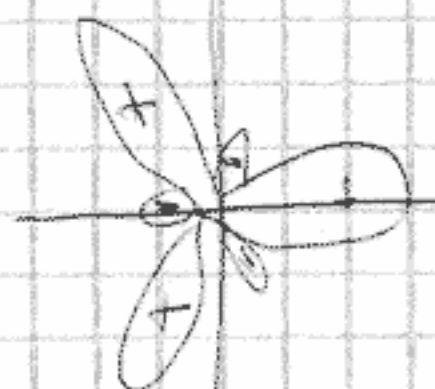
(antibonding)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

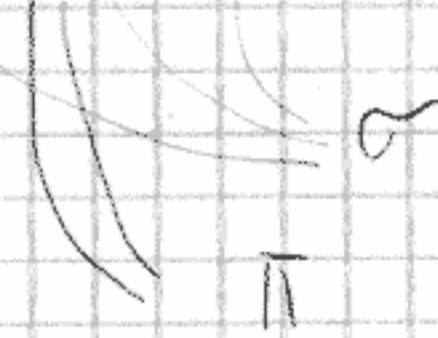
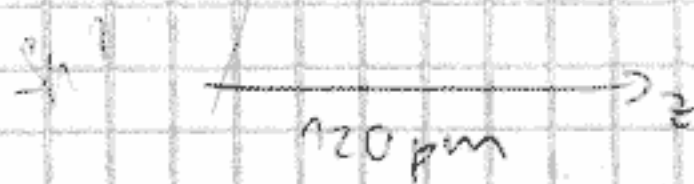
sp^2 hybrid

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right)$$

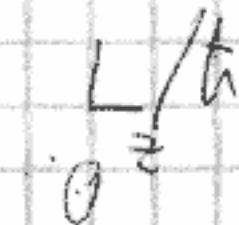
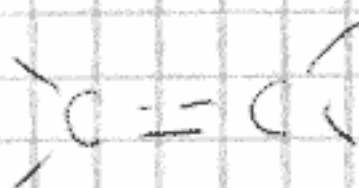
$$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{2}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right)$$



sp^3 hybrid



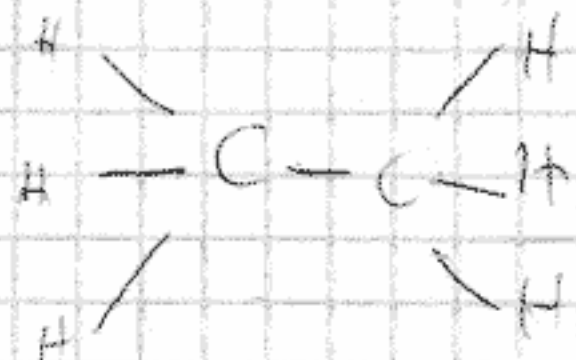
sp^2



± 1

ethene

Sp 3

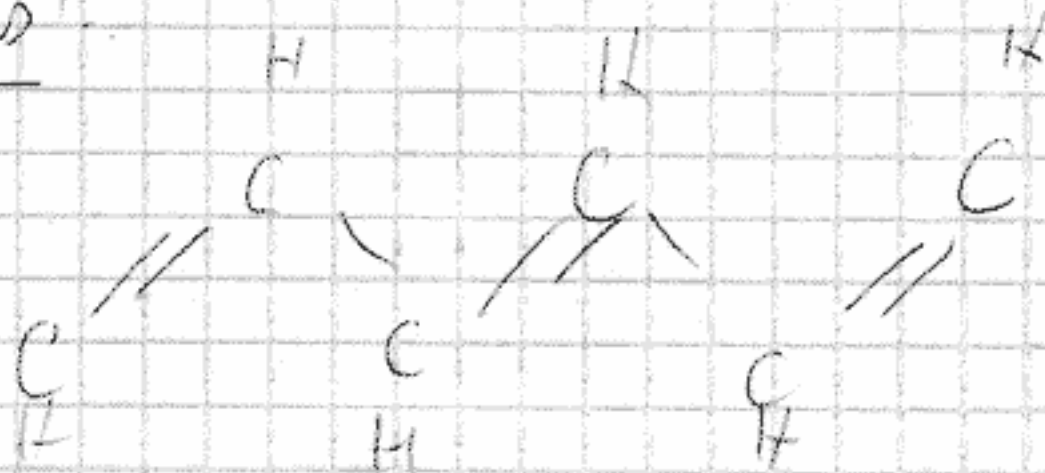


etilen

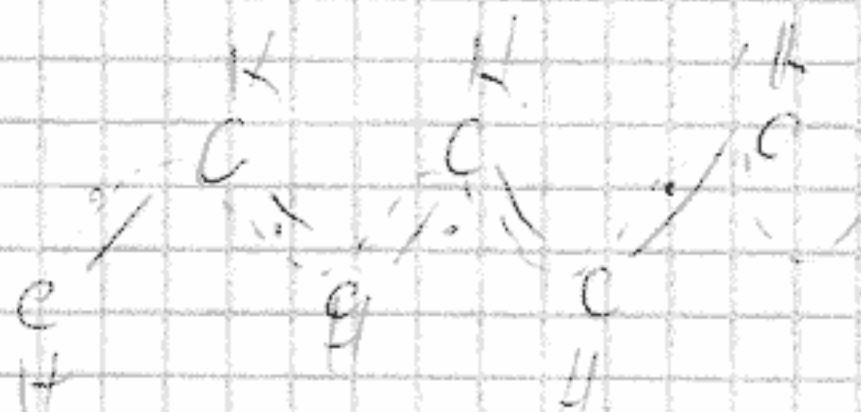
— O —

trans - Polyaetylene.

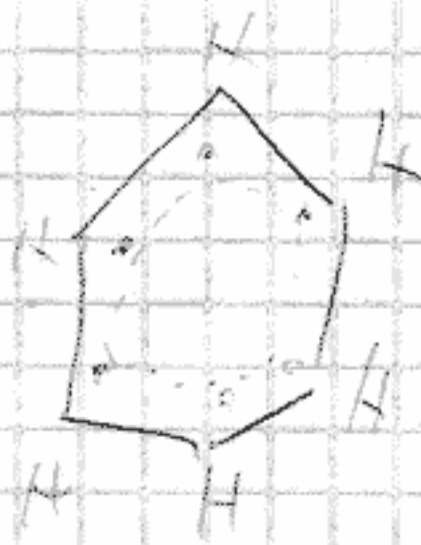
Polimierus



Polimierus



el chyn munda



Meppueta? (he bez, met someh kist'k'pedit?)

Non eppueta? a k'it'ed, de tejanen
a lemmueta? rines igb'ed.

$$\begin{aligned} \eta_1 &\approx 1.36 \text{ Å} \\ \eta &\approx 1.44 \text{ Å} \end{aligned}$$

10.20.

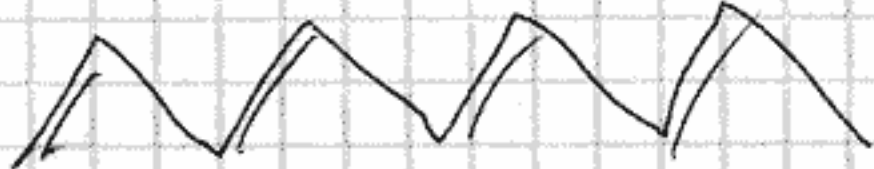
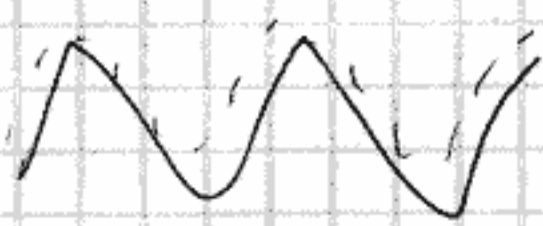
Peierls - torzulás

egyenlő
Ritkuló cső

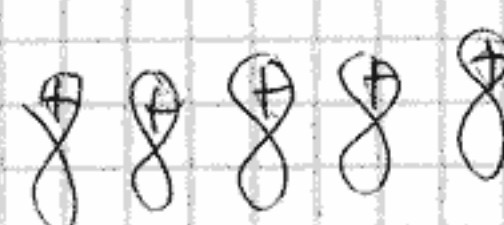
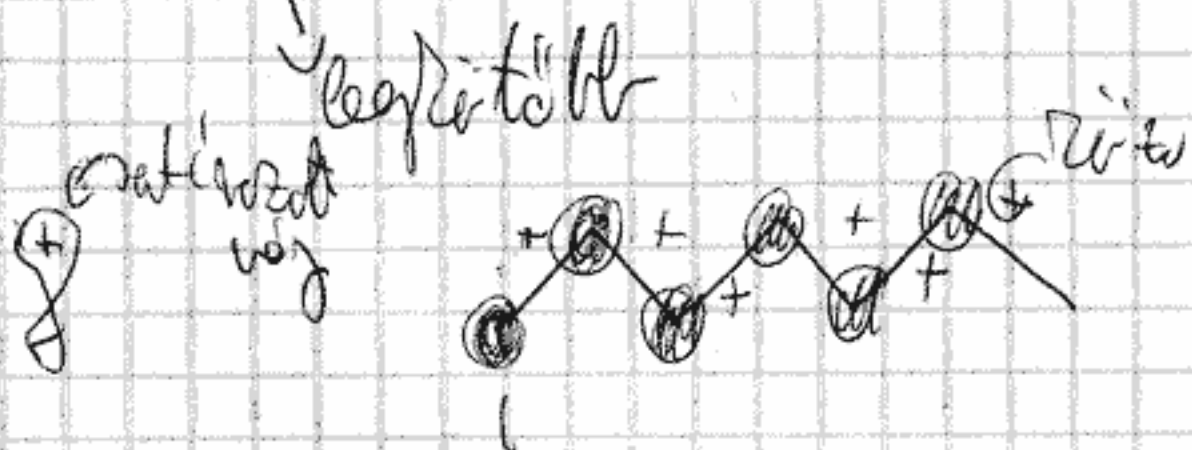
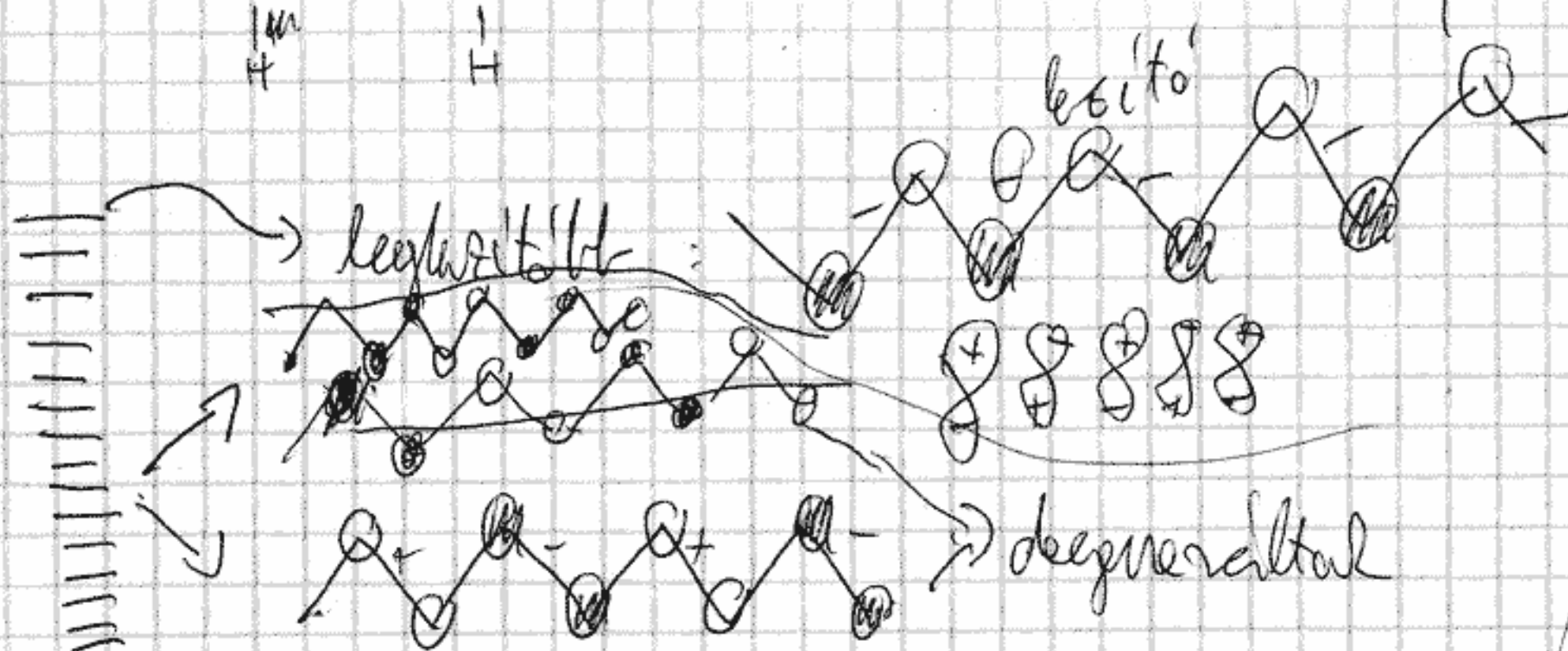
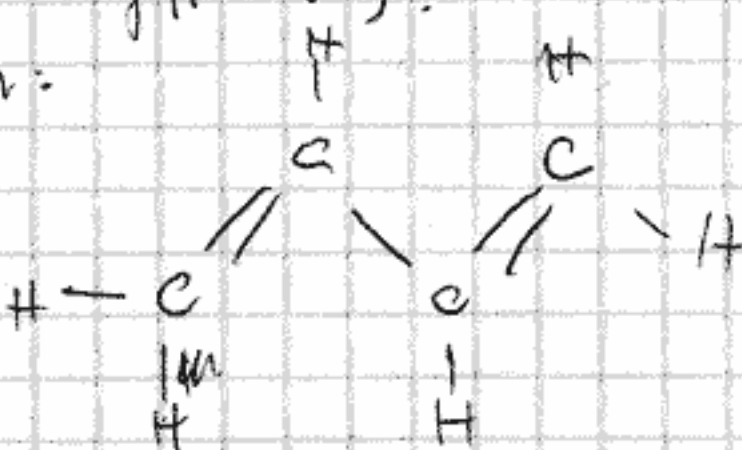
hagyó cső



int



Nem végezték
bontás:



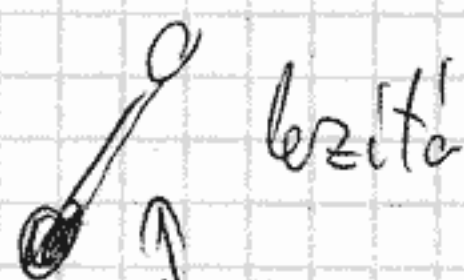
Az alacsony és a felső rezetör
energiaja nem változik.

közösen nyújtanak
energiát

A betöltött állapotok
csúsznak le.
A betöltetlenek energiája
nedig növekszik.

itt egyből: a Delta, Delta

2 atomos



betölt

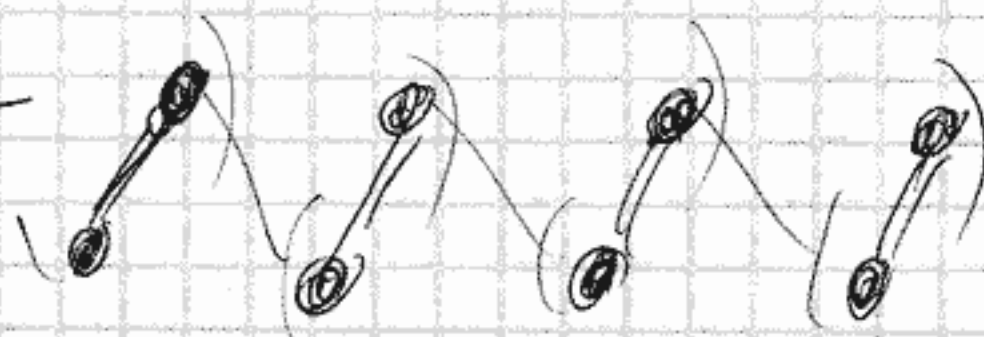
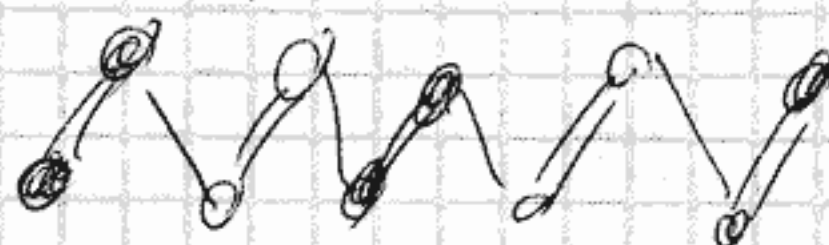
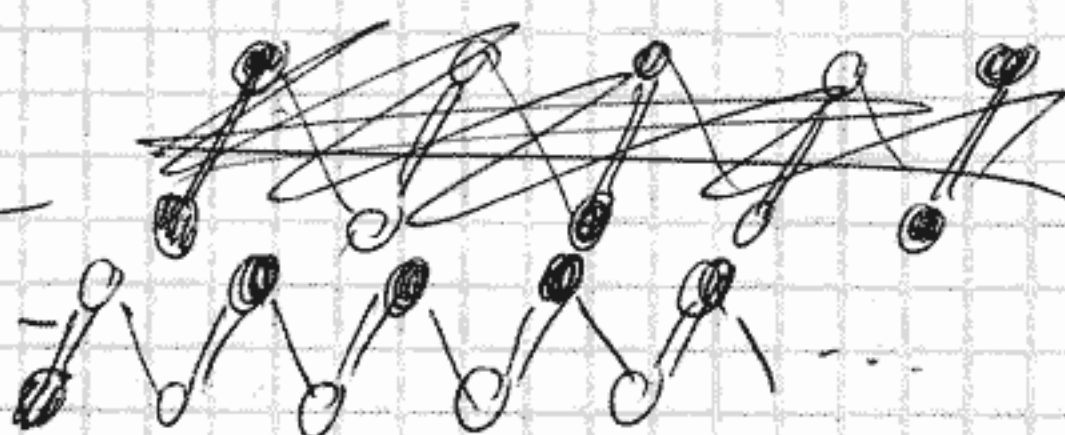
betöltés
a 2-ös betöltés
között

alacsony a 2-ös betöltés betölt



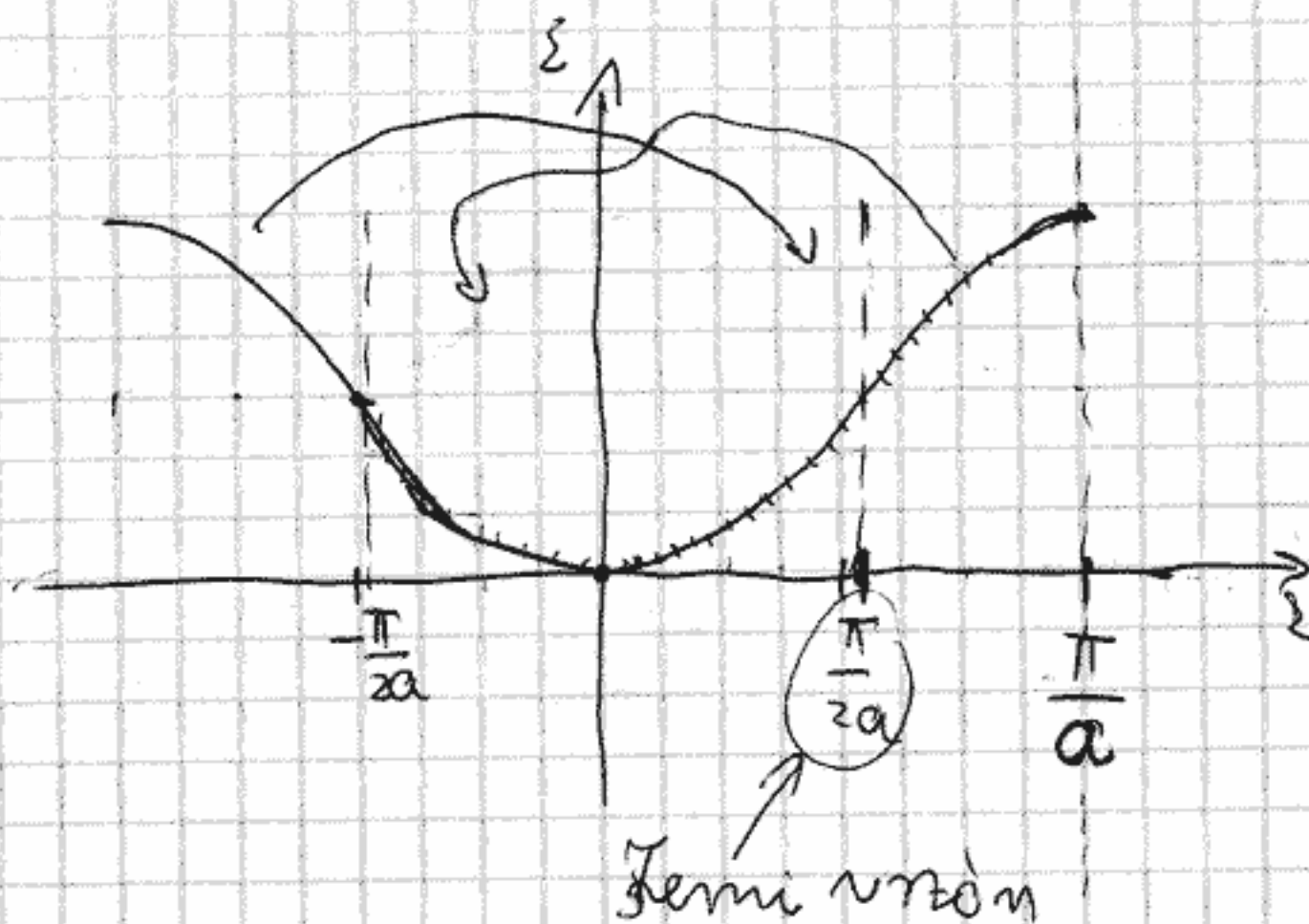
betölt

állapotok
konfigurációja



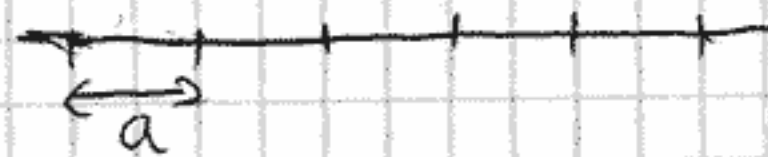
Szólónti Páltable leírás

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ $u(\mathbf{r})$



Gyap nyelű?
a Fermi
szinten

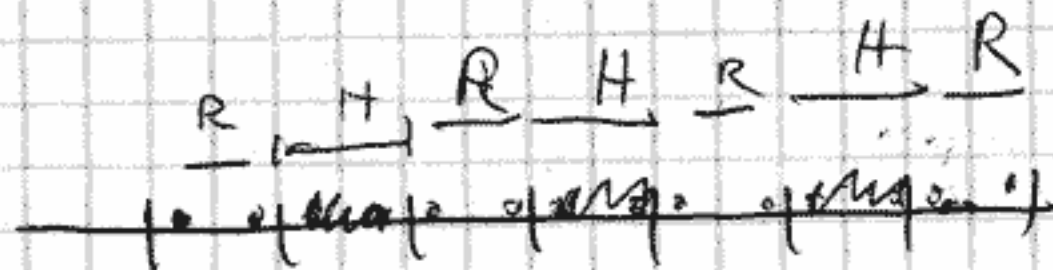
Fermi szint



BRILLUIN-ZÓNA

$$\frac{2\pi}{a} \quad \text{korra} = -\frac{\pi}{a} \dots + \frac{\pi}{a}$$

Alternálás



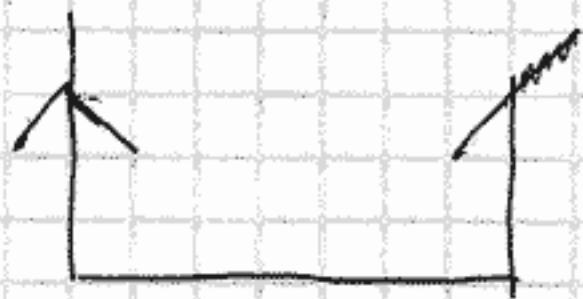
$a \rightarrow 2a$ rácsáll

Brilluon zóna kétszeres.

Az elektromos : $a\pi$ e^- -ek energiája kisebb

$a\pi$ e^- -ek energiája nagyobb

Ezre garancia, $h \rightarrow$ 1 dimenzió vagyis
 $\rightarrow$ csak kétféle lehet mert a
 rendszer nagy.



$$H = \left(E + B \times \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right)_{m=1}$$

$$\left(\frac{1}{m} \right)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_\alpha \partial \dot{r}_\beta}$$

All: 1dim^o rendszer lényegesen instabil.

$k \sim$ hármán perturbáció

$\mathcal{L} = ?$

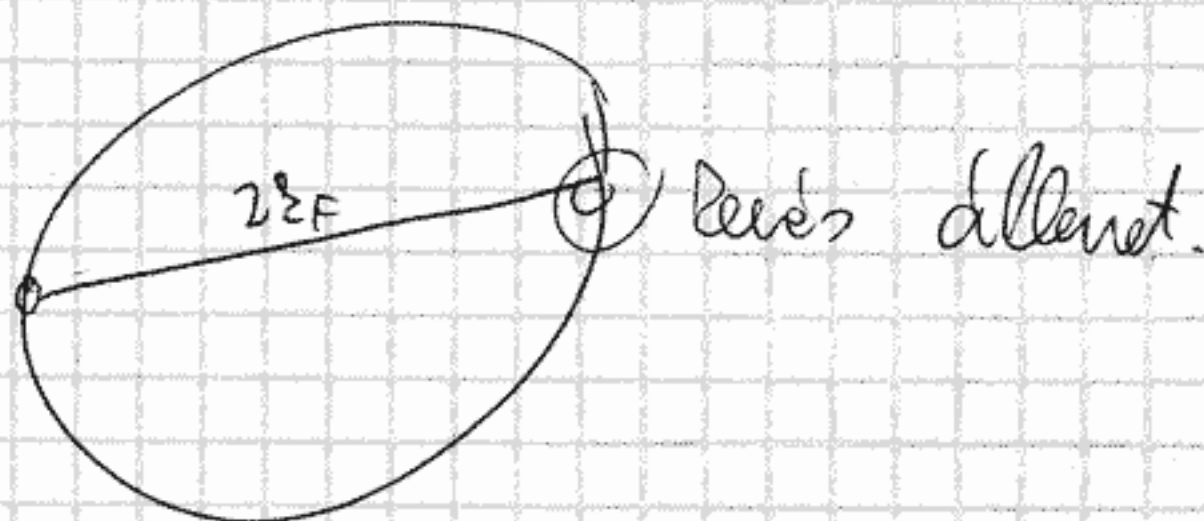
Milyen? -rel lesz a legnagyobb hatás az energiaszinteken?

→ Degenerált állapotok "Zemán" felhasadása

Ha az egyik betöltött a másik betöltetlen lesz az az érdekes!!
Temi mint fizikába

Ador vagy a zavar, ha $2\mathcal{L}_F$ -es perturbáció éri a rendszert.

3d-ben már nem fontos:

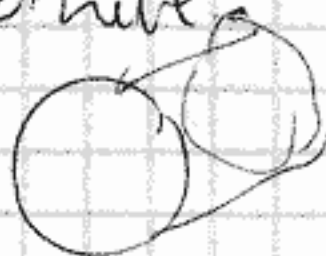


1d-ben még a teljes körű felületet

megfedi.

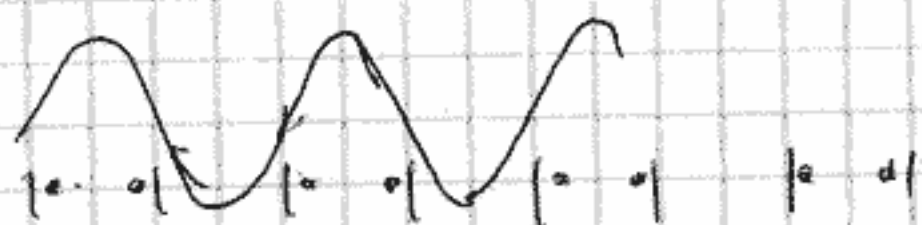
3d-ben Rice-hippó

Temi felület



vel szemben nem szigorú

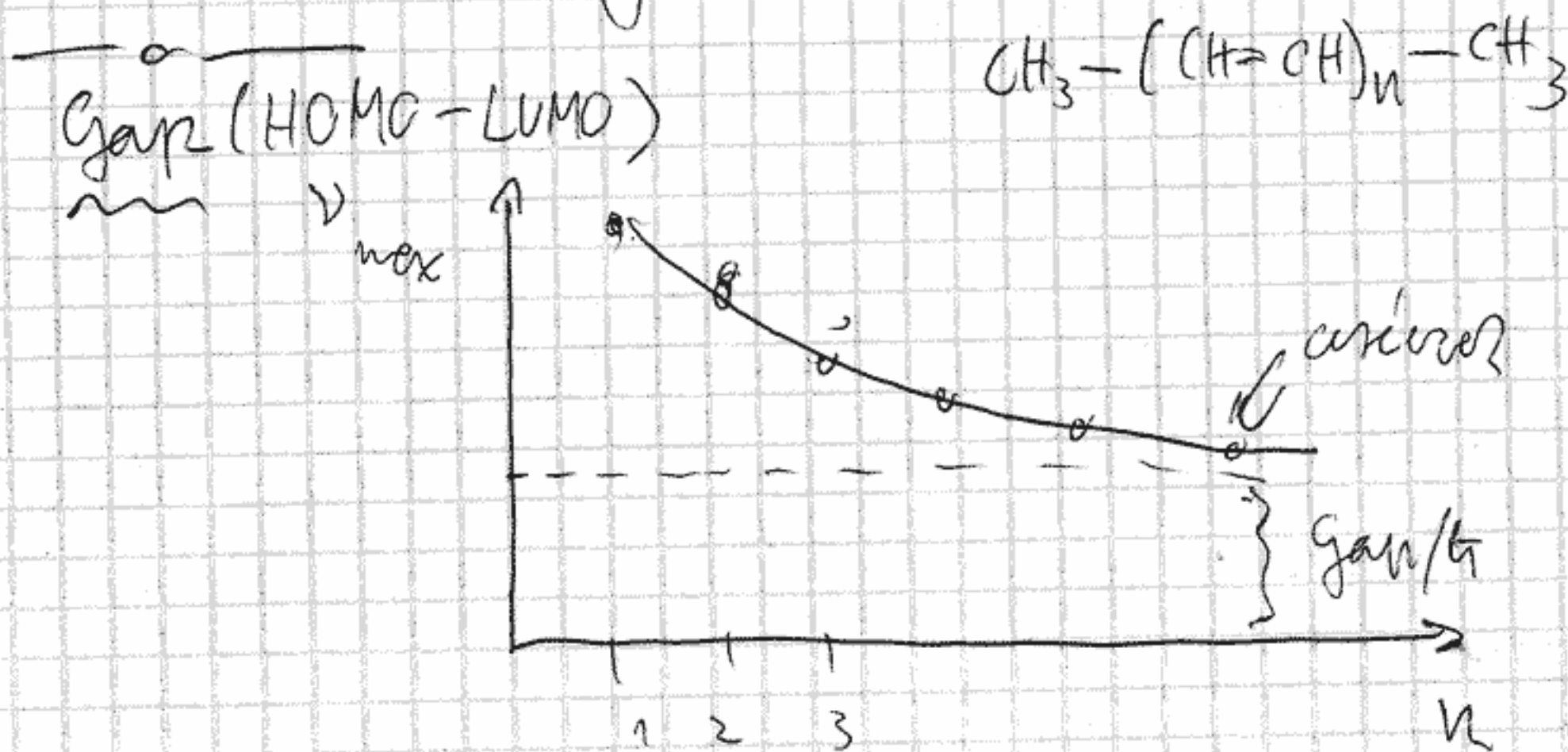
Elektron - fonon csatolás miatt.



töltés sűrűség $\sim$
CDW

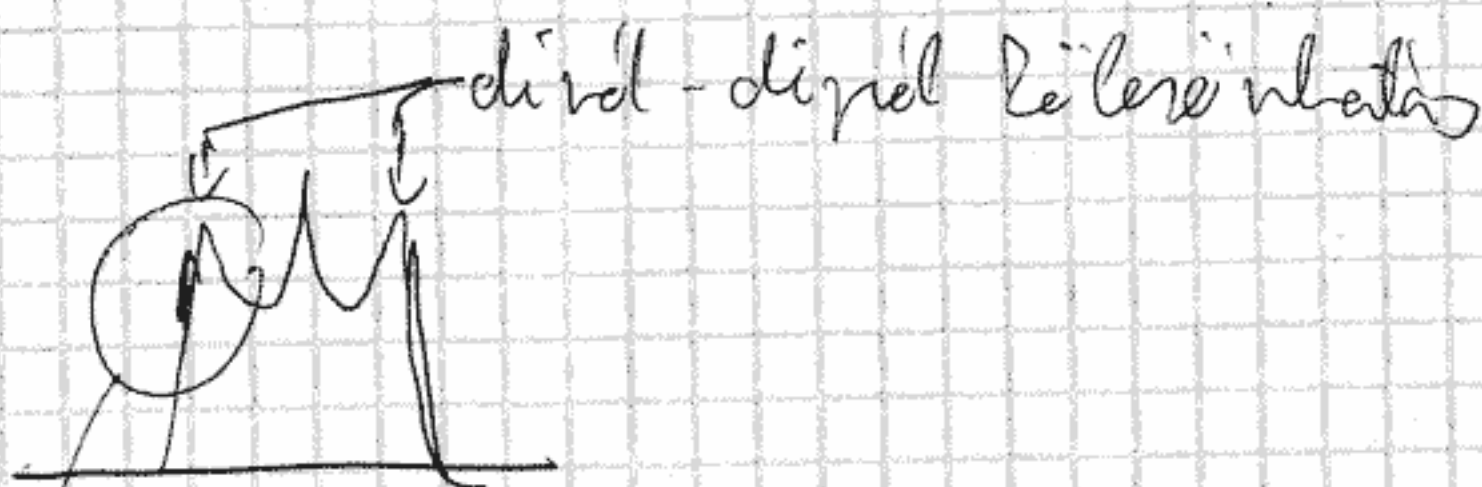
→ ha $e^- - e^-$ kölcsönhatás dominál
az atomok nem mozdulnak, CDW mégis

→ CDW nincs
de még lehet SDW is.



Alternálás

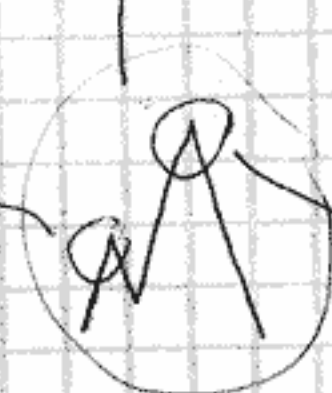
^{13}C NMR - el a poliacetilénben.



dinél cinkor!!

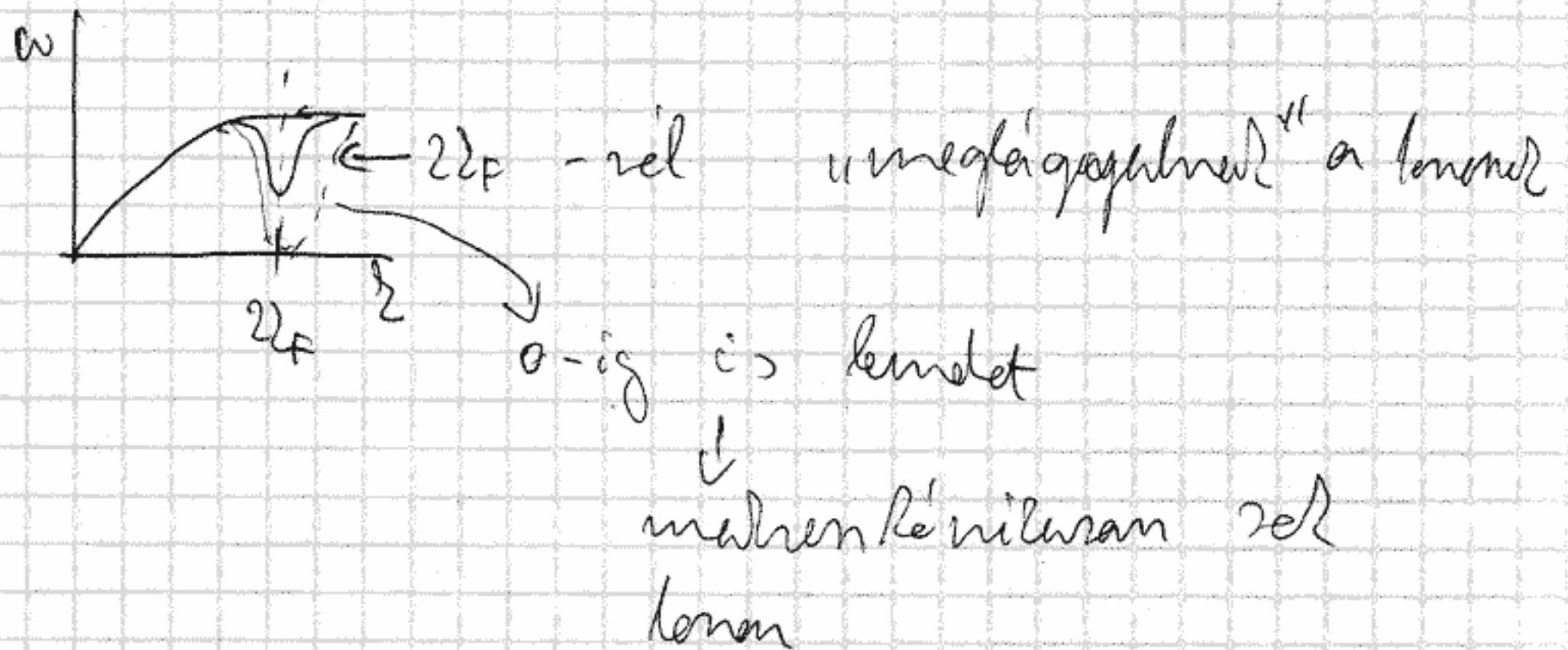
$1,36 \text{ Å}$
 $C=C$

$1,44 \text{ Å}$
 $C-C$



Peirley - tortulid → $\bar{e}^-$ azé verdmer energidiet
 $\bar{e}^-$ konon cratid → elnordelen

Kohn Annenreiter:



Felhasznált → kém alvást helyettesítő = 7,5V tiltott kör
Dönélés (INTERKALÁCIÓ) hatására Bőtheti lemer:
1,5V-3V
↓
kémcsillagok
→ Felhasználó nem → károsítja és nem
itt 3-4% nem lesz (vegyes áramú)

Qonola's (INTER KALA'LA'S) hata'ruu

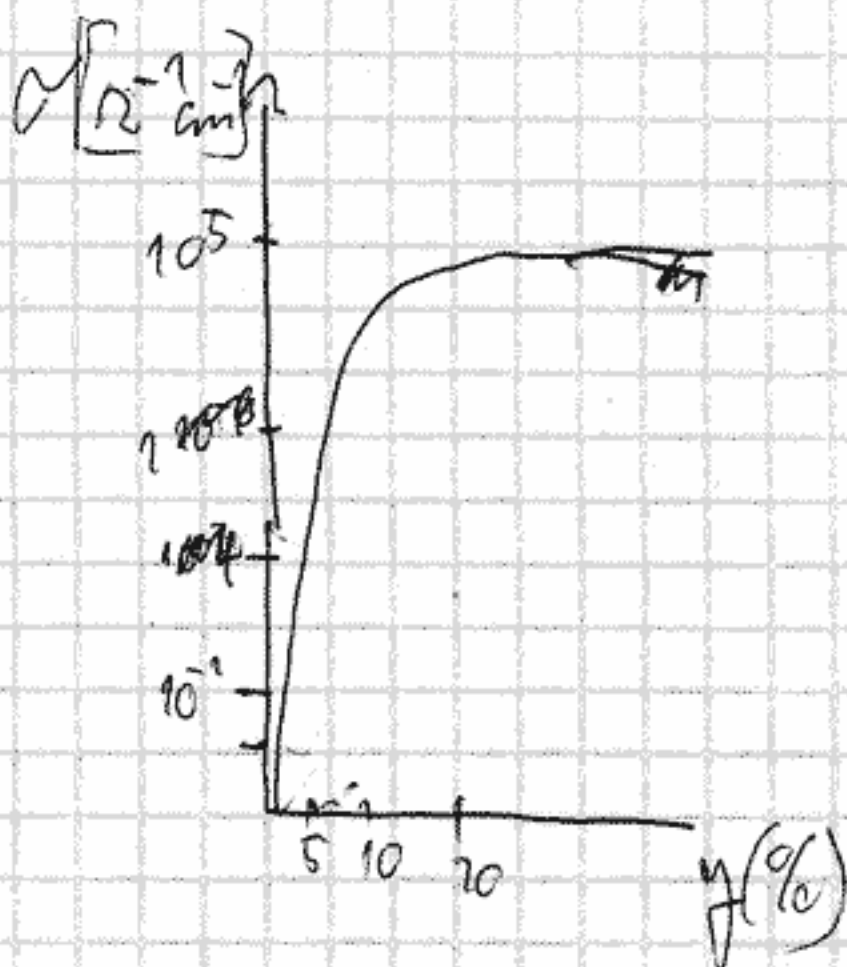
↳ Helix 2 mm
↳ itt 3-4°/b

↳ iH 3-4%

→ lényeg: Rész
nemzed
(vegyes)

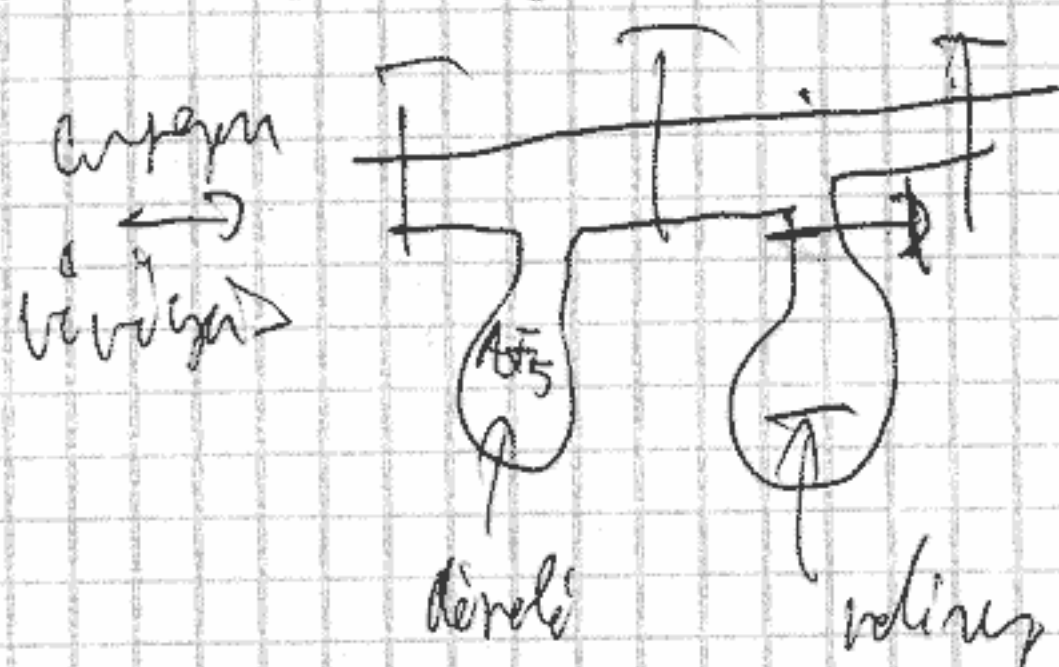
leaves villosa

newsg (vegeta dnewsg)

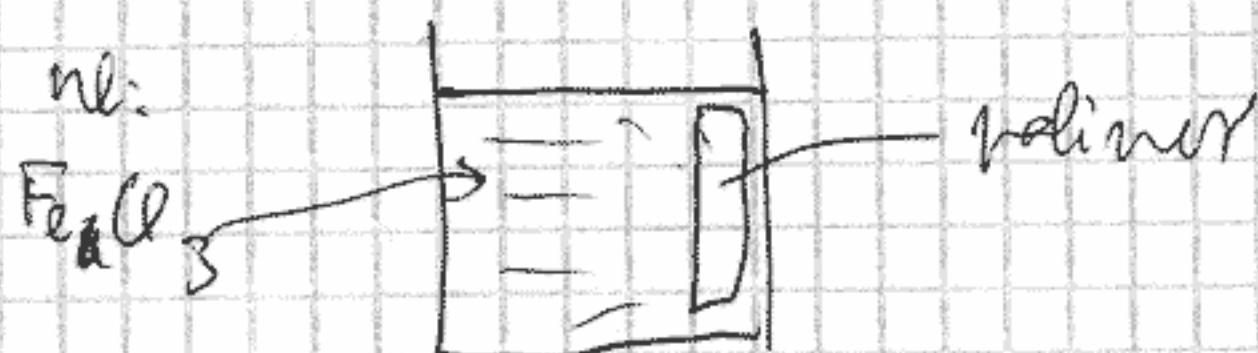
$$(CH\ I_g)_2$$
$$(\text{CH Br}_2)_x$$


a) Dörrelés

a) Gázláda

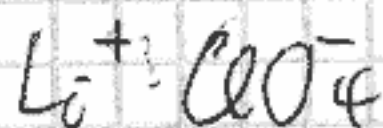
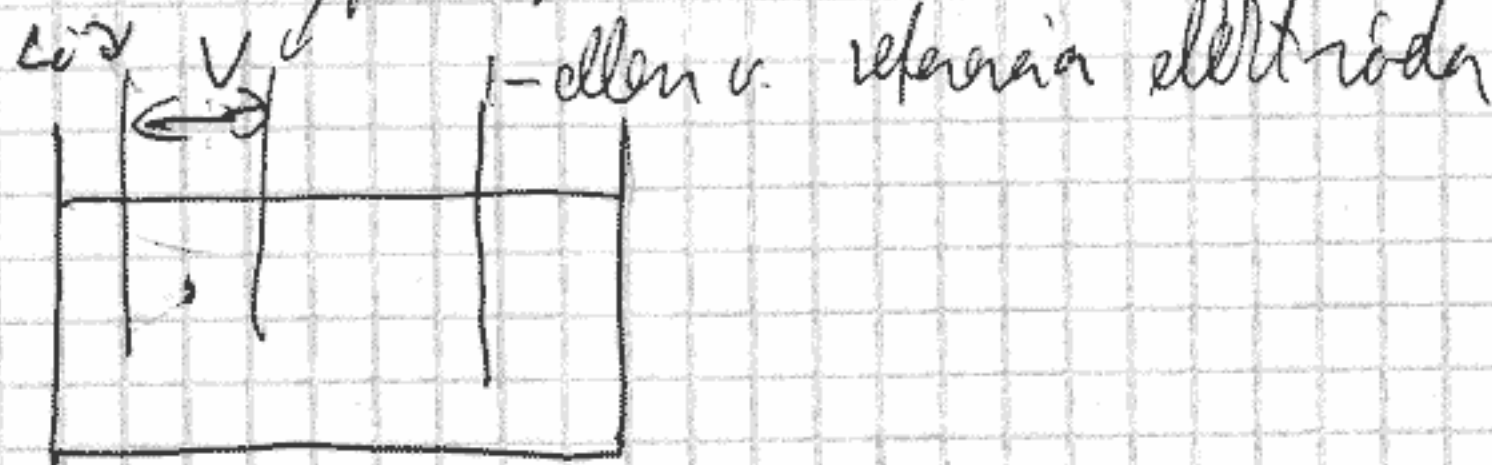


b) ~~FeCl3~~ felgyűjtés



hívem? megmértél mit csináltok

c) Elektro kémiai polimer



n-dörrelés $Li \rightarrow$ katóda

n-dörrelés

Dörrelt polimer: katóda ellen acetátionég

$$\sigma = 0.1 \mu$$

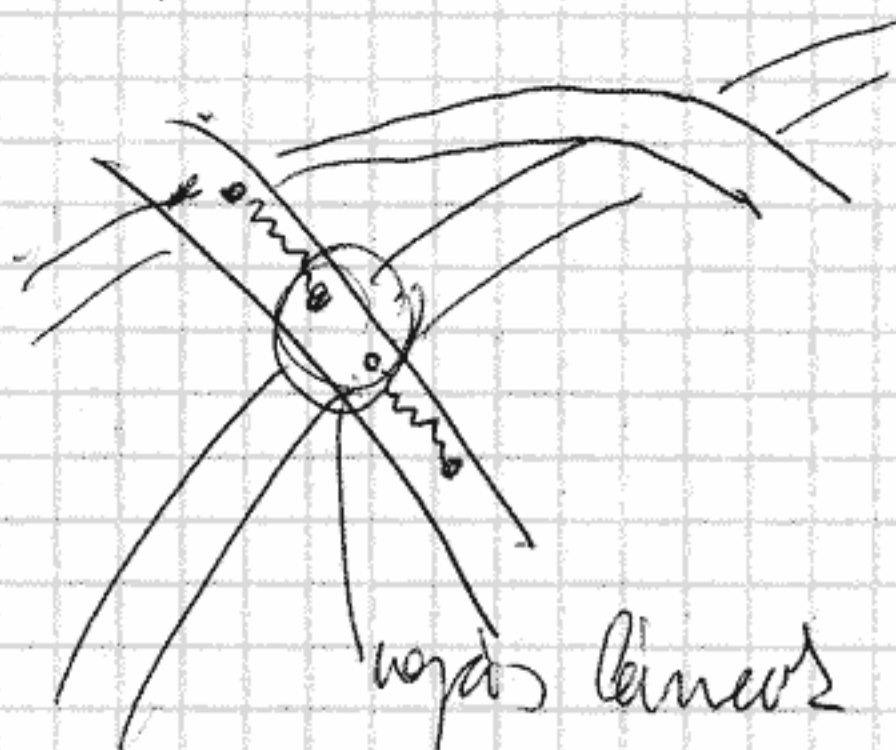
tem : $n = \text{all}$

μ változik? : e^- - leírás lehetséges

leírás μ mint a hőmérséklet T° -al

n exponenciális menny $\sim e^{-\frac{A}{2k_B T}}$

reláció:
"Körös kör"



magas hőmérséklet

és
magas hőmérséklet

változó - nem változik

↑
az DC -nél van

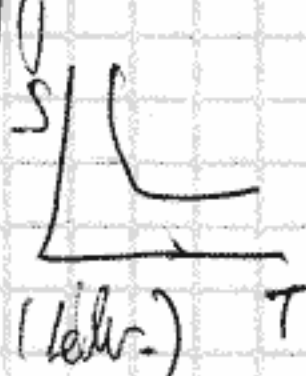
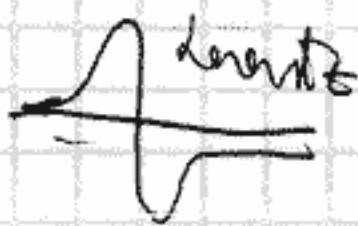
AC-nél $\omega \sim 10^{10} \text{ Hz}$ -nél már nem
létezik a körrel az $e^- \leftrightarrow$ nagy egy
rövid idő.

A nagy hőmérsékleten minden kör

Termoelektromos hatás

Mágneses mág.

ESR



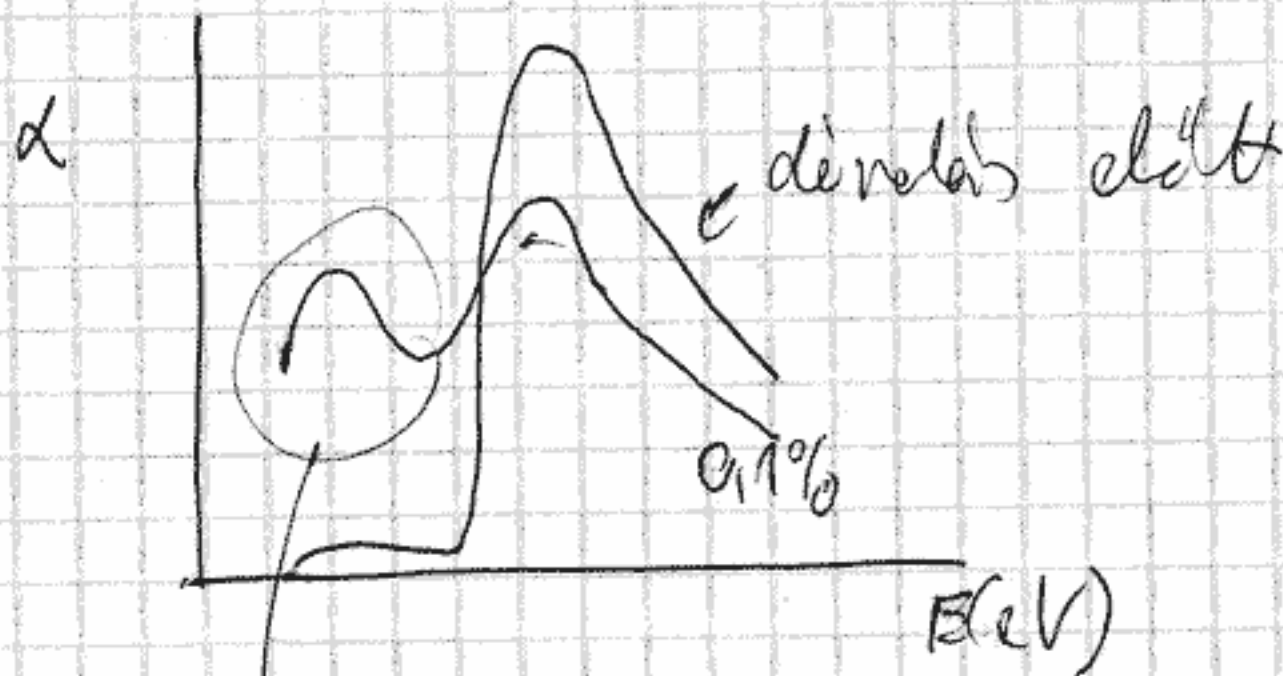
derivative



3- Panki mág.

Dynamikus jel.

$I \sim e^{-\alpha x}$



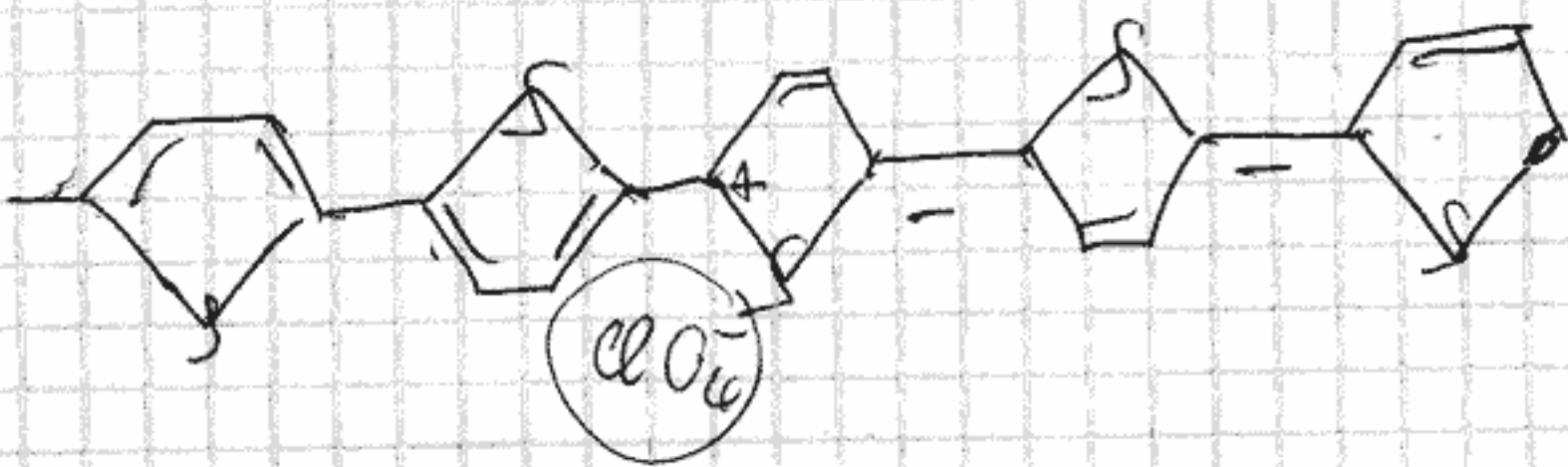
magjelerátor állapota

az eredeti tiltott zónában

Magjelerátor?

donor / akceptor molekula: e^- kerül belvén a UVB -re

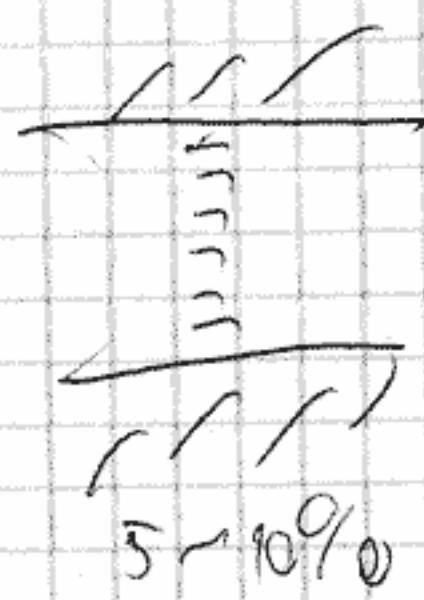
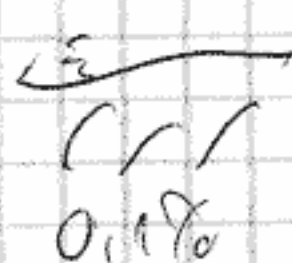
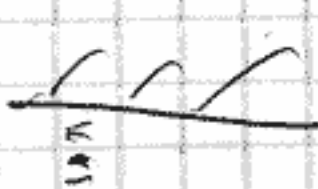
Polarizáció, egyeztetés



holvén

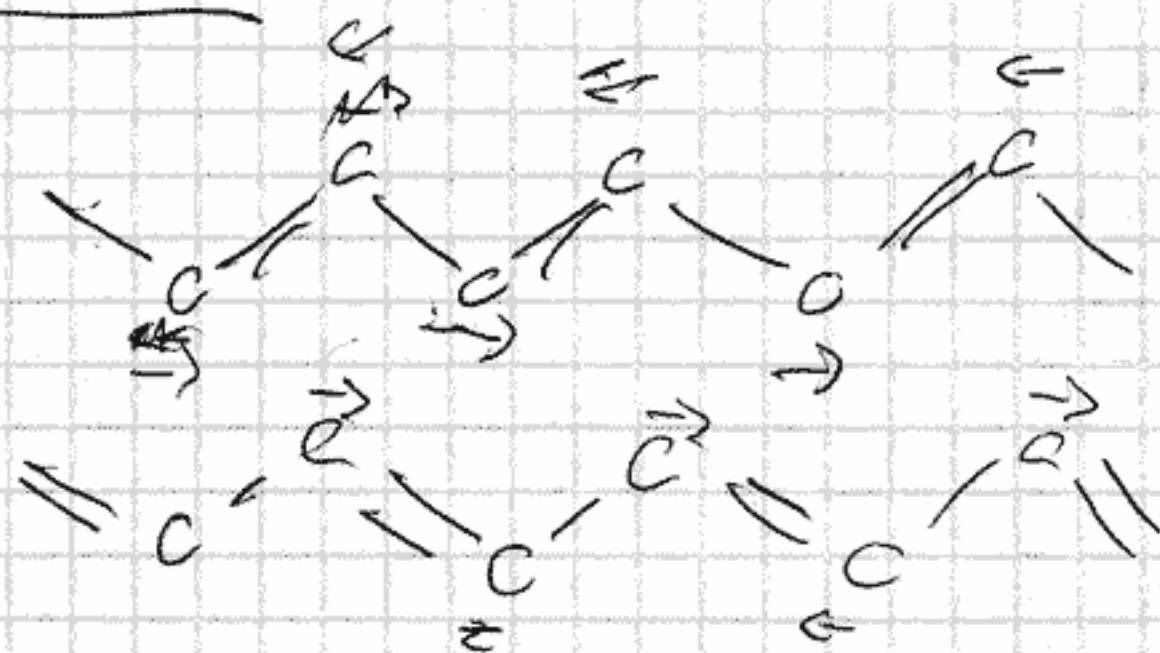
átrendeződött létezés, megkezdés + töltés

5-10%: önművelés a polarizáció bípolarizáció.



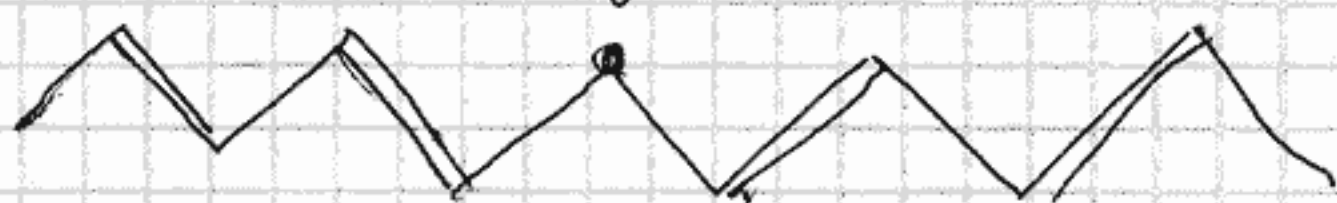
trans poliacetilen lüüenlegenege: trans poliacetilen

laditond



degeneraalt alarvallerist

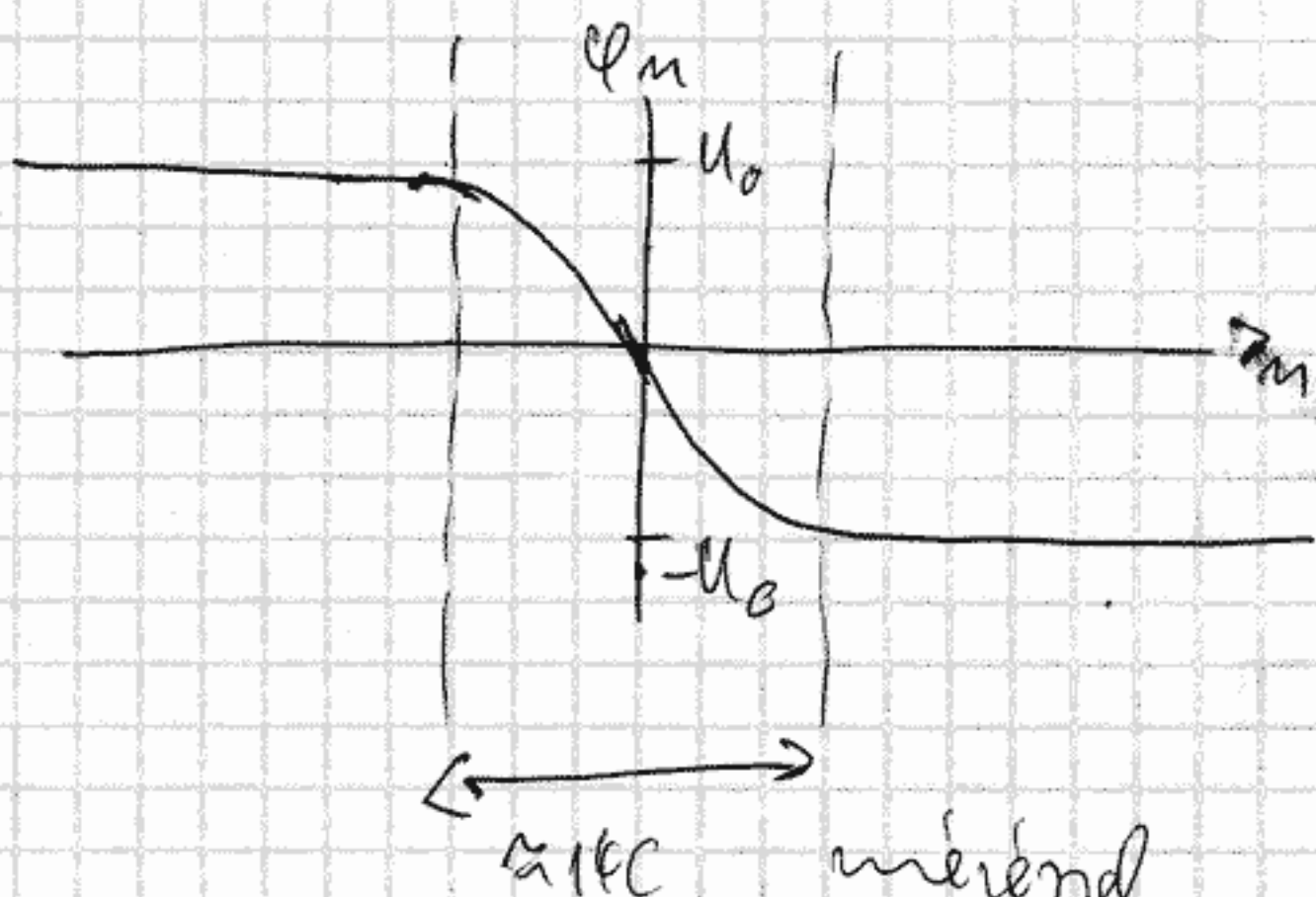
Mäna cin poliacetilen se kuelja est
itt eeg ogye? = reliton (semleges)



semleges reliton: van spin

tühtol reliton: nires rin

rendparametr $\varphi_n = (-1)^n u_n$

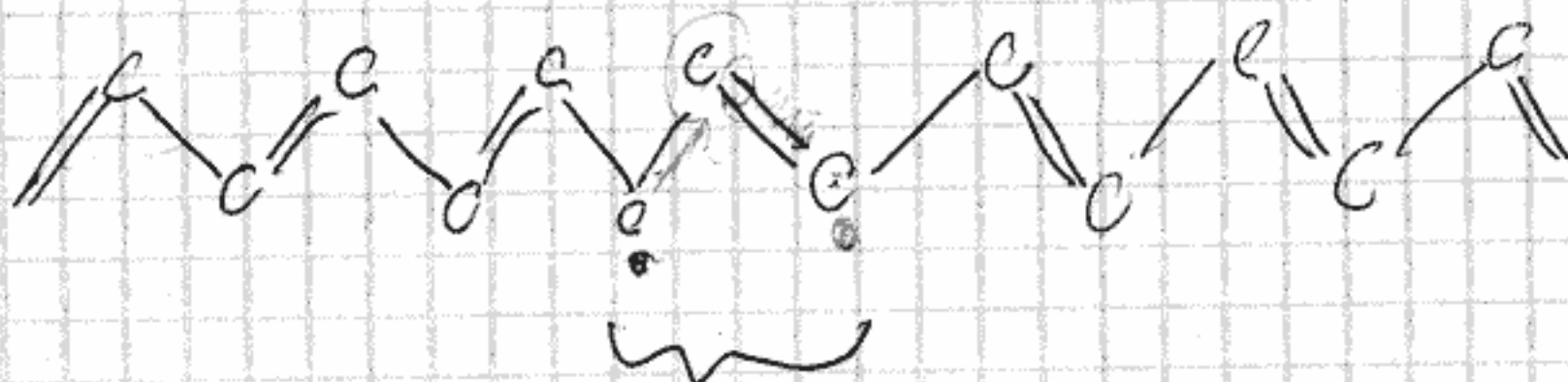


mierend

semleges reliton minje ESR jolef od

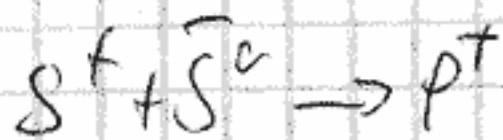
lehet megmendam a H magol minje alapjan

Itt is a Sine-Gordon egyenlet jön elő!

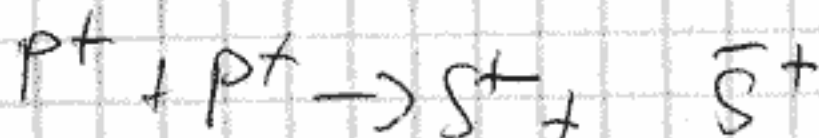


Egy halad a szoliton.

↑ tonelógiai hiba!

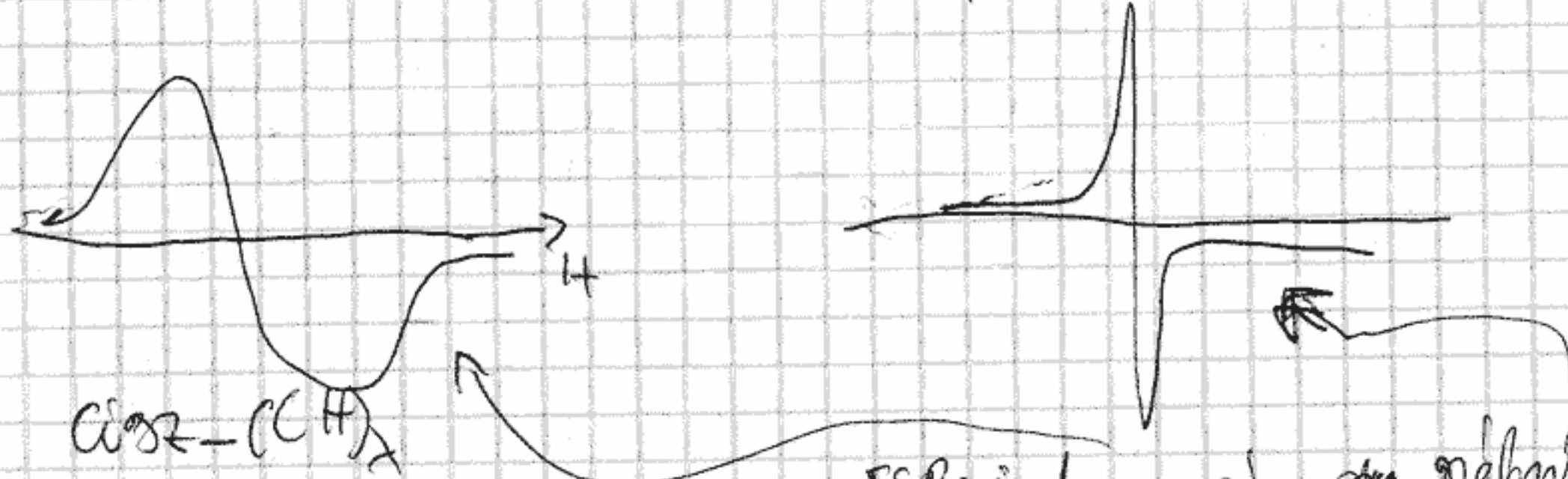


pozitív szoliton + semleges antiszoliton $\rightarrow$ rezonancia



~~2 rezonancia~~ $\rightarrow$ pozitív szoliton + rezonancia-antiszoliton

A szolitonok léte lejegyezhető ESR-vel



ESR = izomomok és nemleges
homomok nében
gye² gyek² moxap
nelitomon

linelerek² dait $\Rightarrow$ akkor moxap² daitlek² az izomomok
linelerek² dait $\Rightarrow$ az izomomok moxap² $\Rightarrow$ ITES KENY

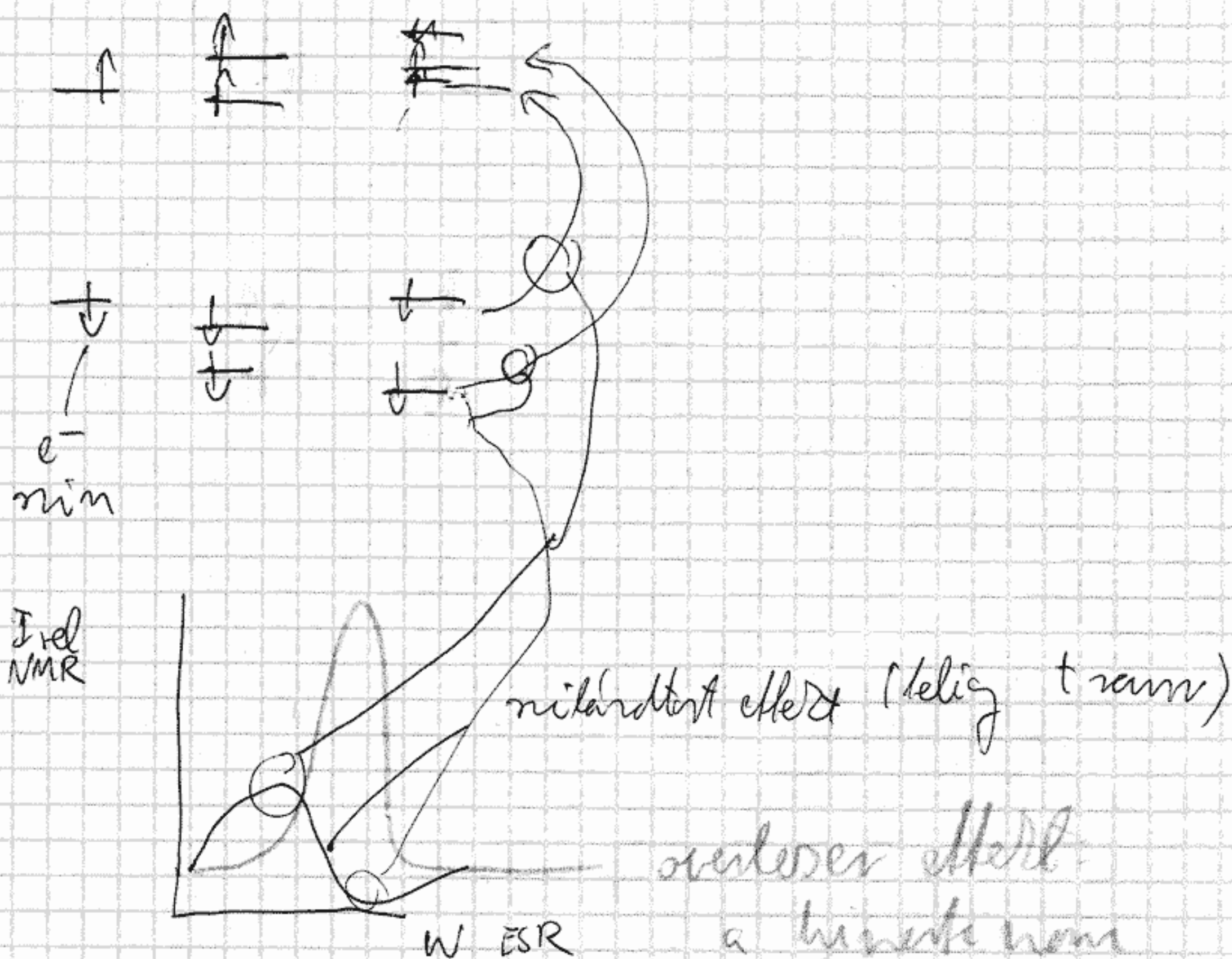
"¹H NMR rezonancia" (ESR + NMR)

Dynamical Nuclear Resonance

NMR mérés

kézen lemeztetés ESR felvétel, úgy,
hogy az ESR rendszer
teljesen legyen.

Crutcher: hiperfínem kötés. Lat



overlapper állapot
a hiperfínem
hatásokról
a gyors mozgás
mivel
(egyes transz)

12.09.

Konjugált polimeres kristallinai kötés

→ Born-Oppenheimer (adiabaticus) közelítés

→ $\sigma-\pi$ separáció

$$\Psi_{el}(\{\xi_{\pi}, \{\xi_{\sigma}\}) = \Psi_{\pi}(\{\xi_{\pi}\}) \times \Psi_{\sigma}(\{\xi_{\sigma}\})$$

Hückel modell

egyszerűsített

nincs explicit d-d kölcsönhat.

Hubbard modell

= atomok? közt van Coulomb tasítás, a kölcsönhat közt nincs

PPT modell

(Peierls - Parr - Pore)

használja a közt Coulomb tasítás létezését

—e—

összekapcsolás

harmadik

ab initio

Hückel
következtetés

$$\Psi_{\pi}(\{\xi_{\pi}\}) = \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = A(\psi_1(r), \dots, \psi_N(r))$$

$$\psi_i = \phi_i(r) \chi_i(s)$$

LCAC → MO

$$\phi_i(r) = \sum_j c_j^{(i)} \chi_j(r)$$

↑
Mol. Orb

↑
Atom orb.

$$\chi_j(r) = \chi_{pz}(r - r_j)$$

$$H = \sum_{mn} \sum_s h_{mn} a_{ms}^\dagger a_{ns} =$$

$$= \sum_m \alpha_m \sum_s a_{ms}^\dagger a_{ms} + \sum_{m,n} \beta_{mn} \sum_s a_{ms}^\dagger a_{ns}$$

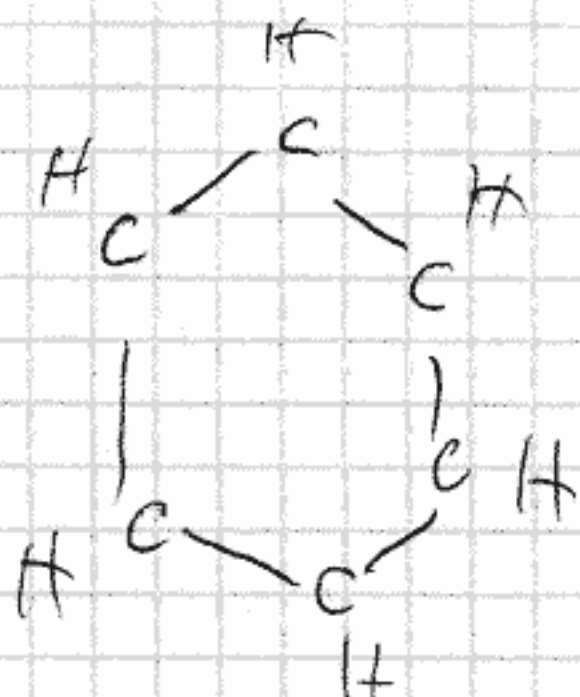
↑
Hückel diag

↑
überdiagonal a Hückel
matrix

$$\hat{H} = \sum_m \alpha_m \sum_s a_{ms}^\dagger a_{ms} + \sum_i \beta_i \sum_s (a_{is}^\dagger a_{is+1} + a_{is+1}^\dagger a_{is})$$

atomar

β : hopping integral



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ & & & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Gesamte system atomar

$$H = \beta \sum_i \sum_s (a_{is}^\dagger a_{is+1} + a_{is+1}^\dagger a_{is})$$

Hubbard

$$\hat{H} = \sum_{mn} h_{mn} a_{ms}^\dagger a_{ns} + \sum_n J_n \hat{N}_{n\uparrow} \hat{N}_{n\downarrow}$$

linear chain, atoms strongly interact



$$H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & & & \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ & & & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

Bloch total

$$\phi(x+ea) = e^{i2\pi b/a} \phi(x)$$

(N+1 ≡ 1)

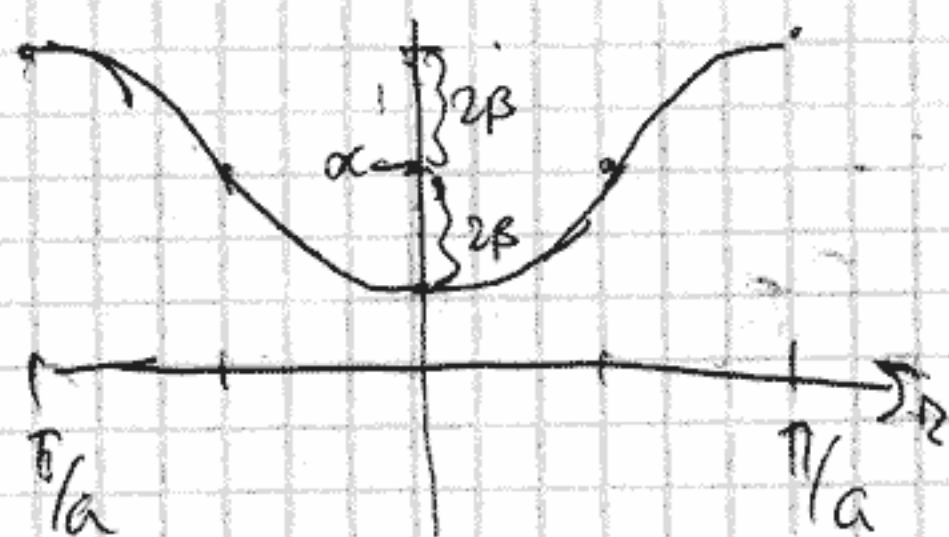
$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i2\pi j a} \chi(x - ja)$$

$$e^{i2\pi x} e^{-i2\pi(x-ja)}$$

imaginary a summa de

Integrum:

$$\alpha + 2\beta \cos 2\pi a = E(b)$$



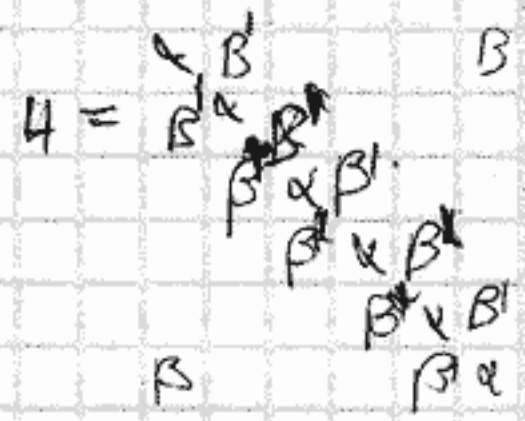
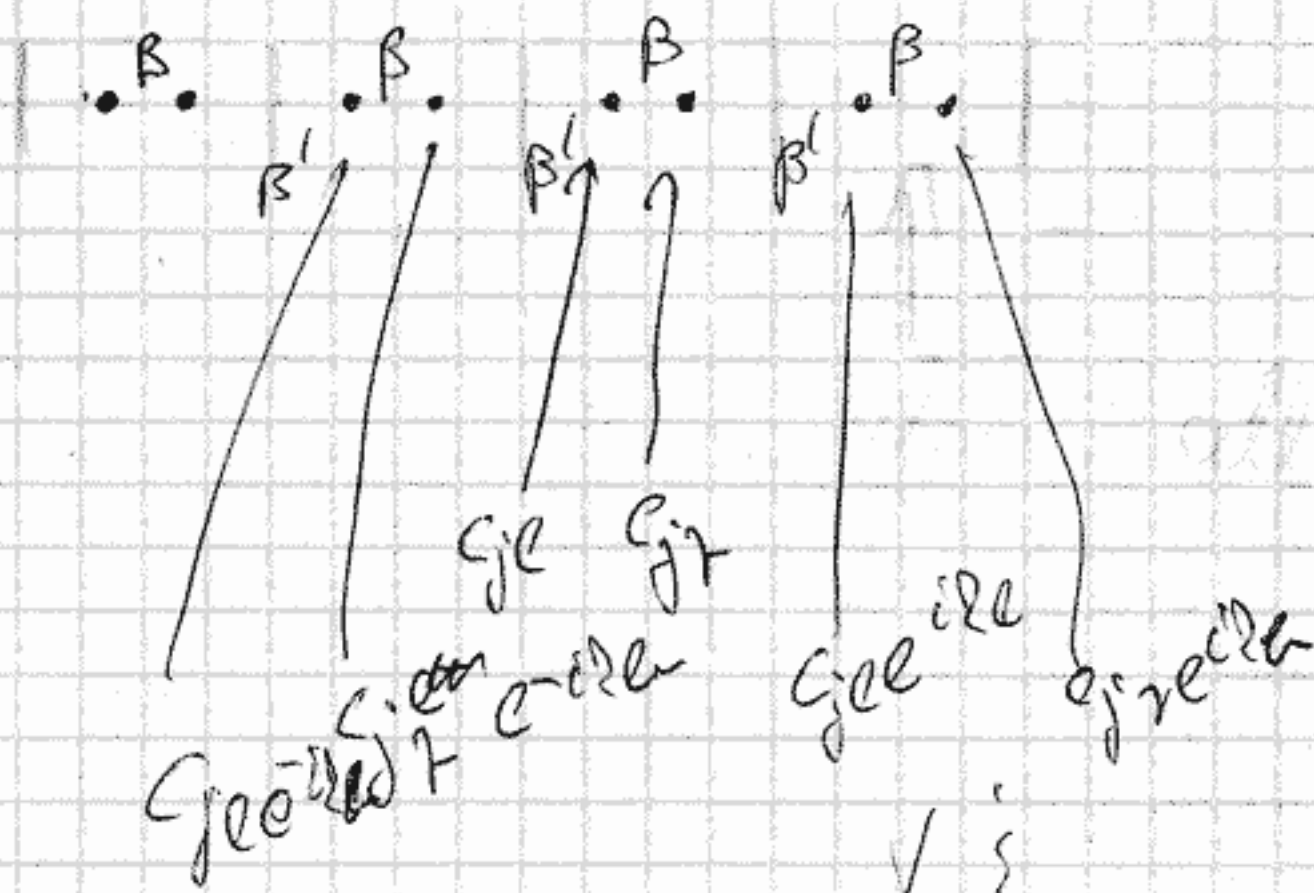
$$e^{i2\pi N a} = 1 \Rightarrow e^{i2\pi N a} = 1$$

$$\Rightarrow 2\pi N a = 2\pi n$$

$$\Rightarrow \frac{2\pi}{a} \frac{ea}{N} = \frac{2\pi n}{N}$$

lineáris lény, dimenzióaladás

$a \rightarrow b=2a$ vándlás



Blod tétel
miall
mota cella

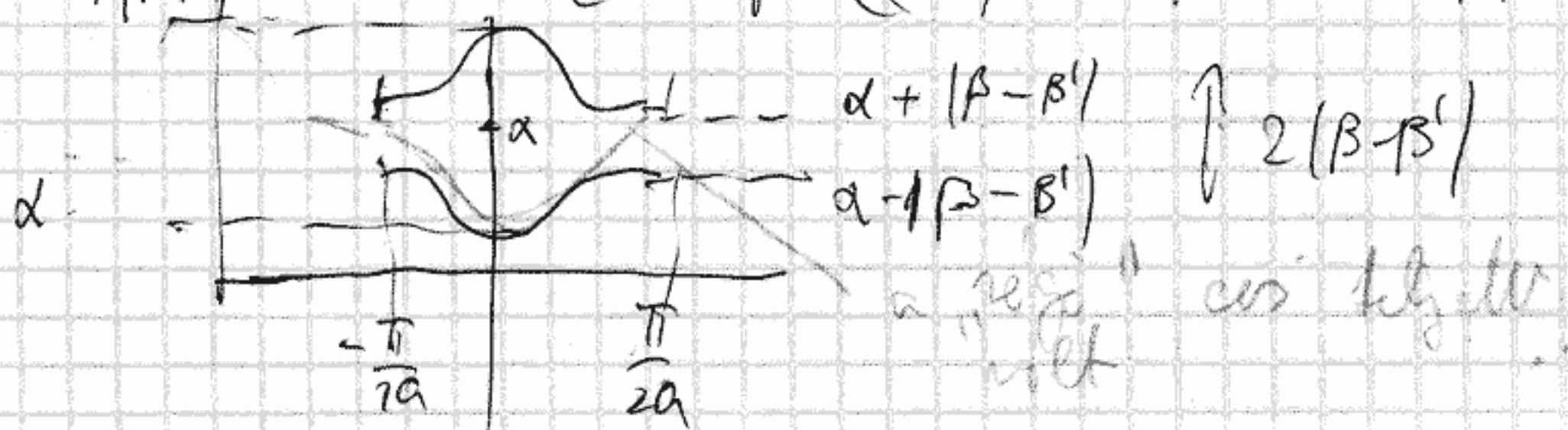
Kapcsolat

az

Kapcsolat

$$\begin{pmatrix} \alpha & B+B'e^{-SC} \\ B+B'e^{CSC} & 2I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} gje \\ gjr \end{pmatrix} = \varepsilon(z) \begin{pmatrix} gje \\ gjr \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon(z) = \frac{\alpha + \alpha'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \alpha'}{2}\right)^2 + \beta^2 + \beta'^2 + 2\beta\beta'\alpha\alpha'}$$



cos klyt

LHS - modell
(degenerat - Hoppin, Salern)
(levegőrendezés)

→ π -elektronok külső
→ σ -elektronok
↖ atomi

π elektronok

$$\phi_i(r) = \sum_{j=1}^N c_j^{(i)} \chi_j(r)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{H}_\pi | \phi_i \rangle &= \sum_j d_j c_j^{(i)*} c_j^{(i)} + \\ &+ \sum_{j \neq l} B_{jl} \left(c_j^{(i)*} c_l^{(i)} + c_l^{(i)*} c_j^{(i)} \right) \end{aligned}$$

$$E_{\pi, \text{tot}} = \sum_i \epsilon_i n_i = \sum_j d_j q_j + 2 \sum_m B_{mm} p_m$$

j. atommagján
lévő töltés

$$q_j = \sum_i c_j^{(i)} c_j^{(i)} n_i$$

kétos rend
(mobile bond
order)

" e^- sűrűség"
a kötéren

$$p_m = \frac{1}{2} \sum_i \left(c_m^{(i)*} c_0^{(i)} + c_0^{(i)*} c_m^{(i)} \right) n_i$$

sűrűség mátrix diagonális

"sűrűség mátrix nem diagonális"

$$B = B(r)$$

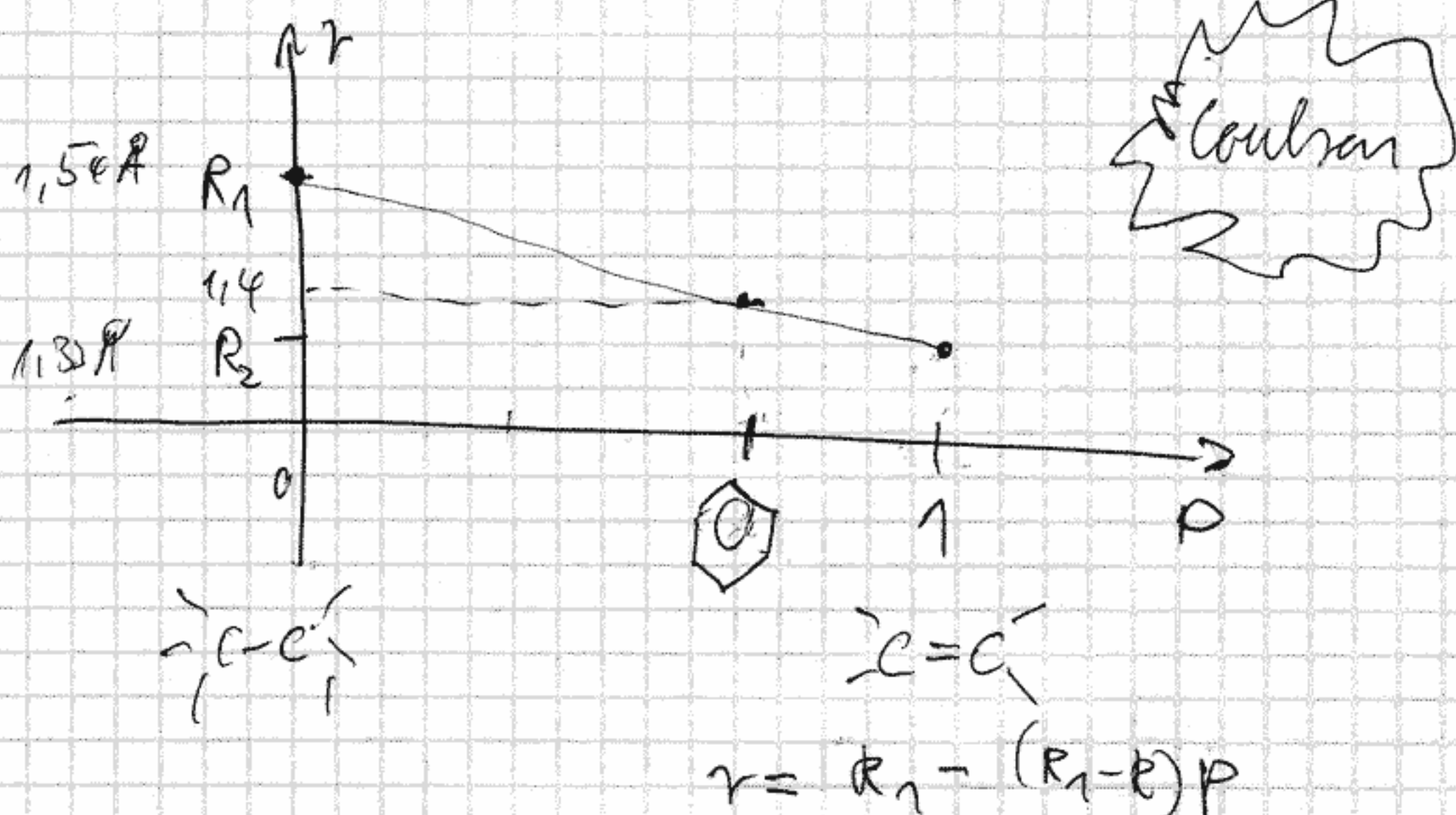
$$B(r) = -A e^{-r/B}$$

σ e-Atomkern ist liegendes vermischt.

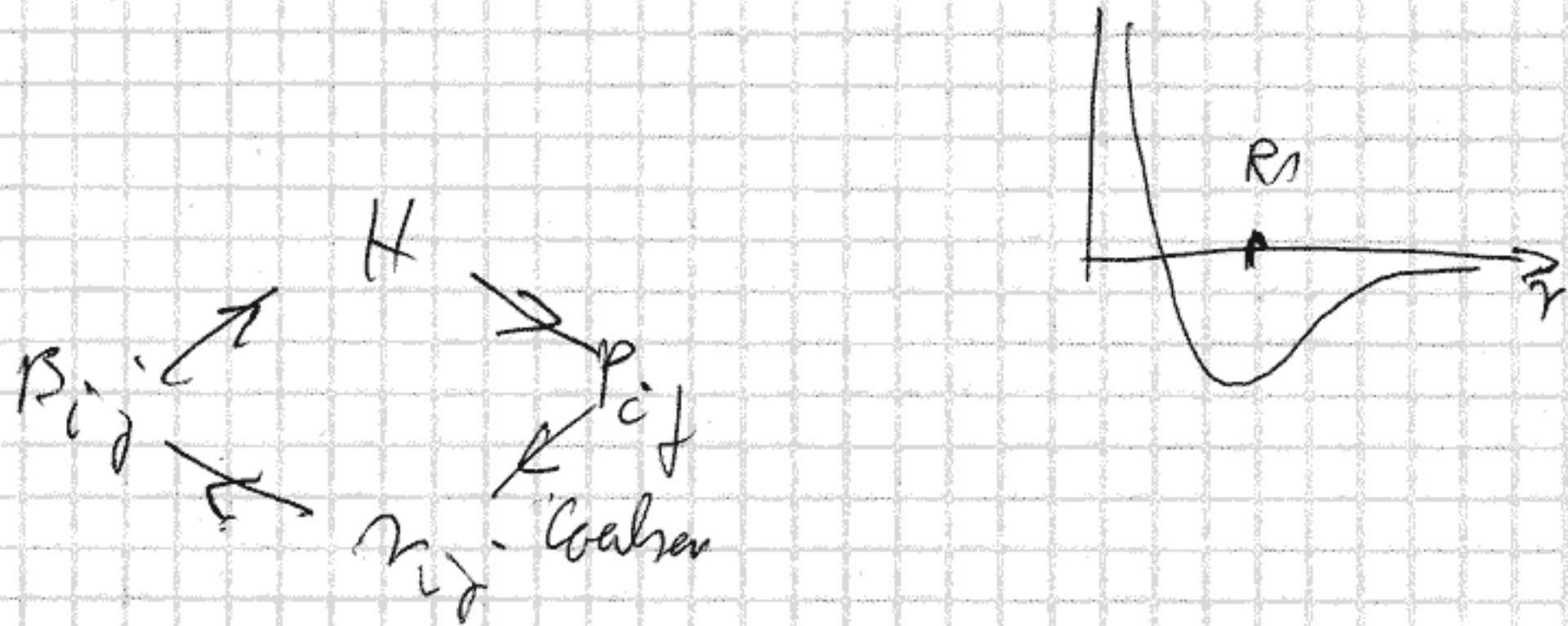
$$E_{\text{tot}} = \sum_m E_m(r)$$

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r_m} \Rightarrow \frac{\partial E_m}{\partial r_m} + \left(\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \beta_m} \right) \frac{d\beta_m}{dr_m} = 0$$

Erminieren meißigkeits $2\beta_m$



$$E_m(r) = 2\beta(r) (r - R_1 + \beta)$$



10.16.

Su-Schickel-Heeger Modell

$$H_{SSH} = H_{\pi} + H_{\sigma} + H_{\text{el-ph interaction}}$$

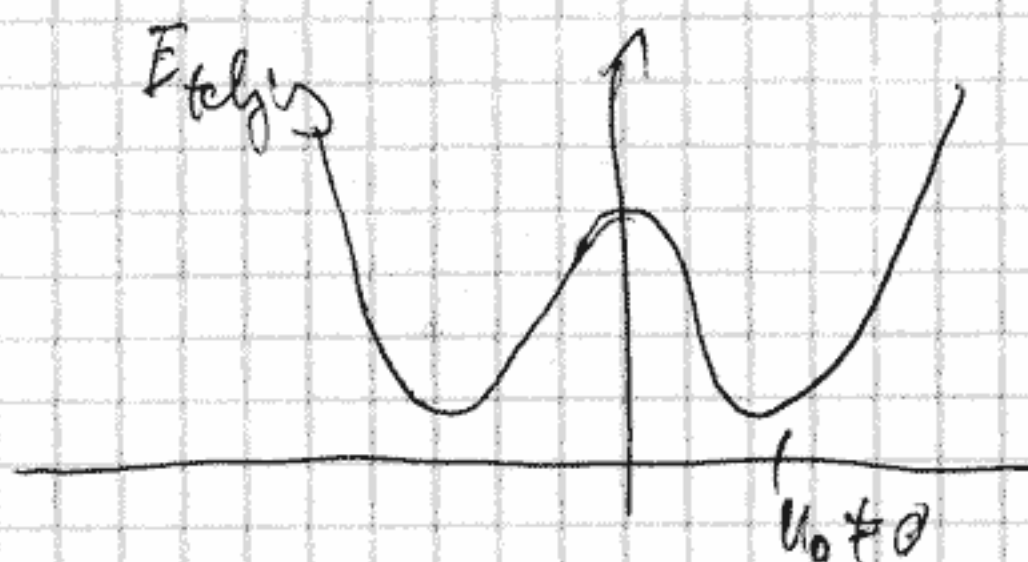
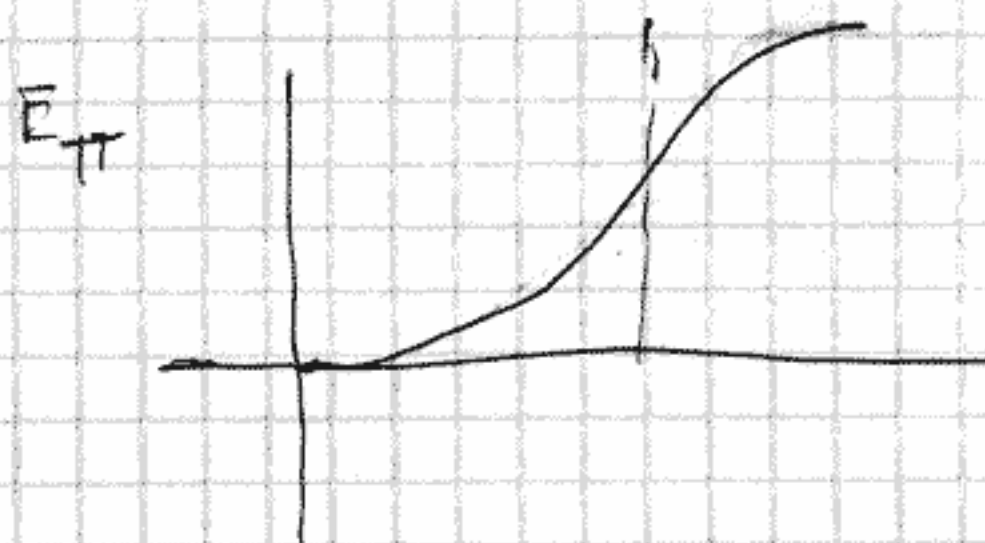
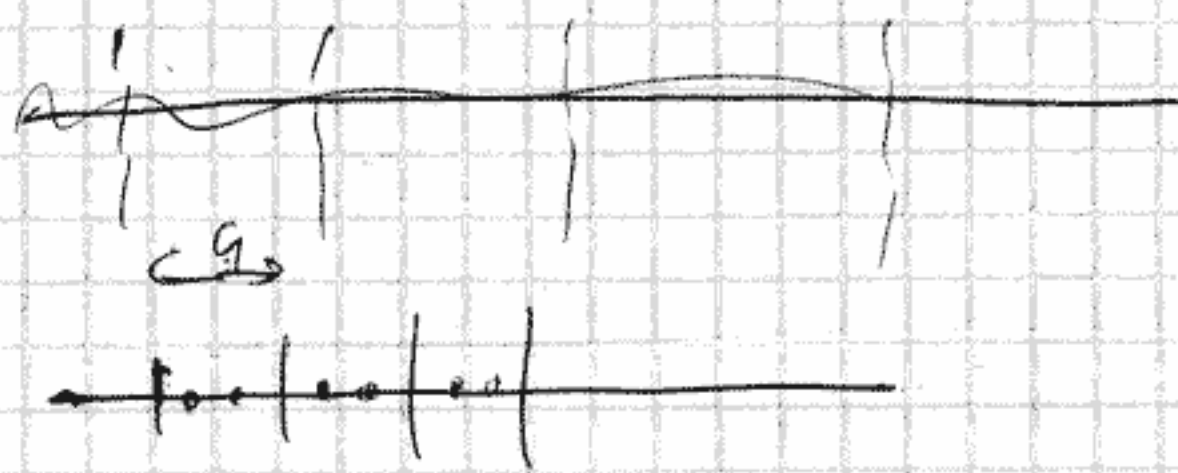
$$H_{\pi} = \sum_{n,s} \left[t_c - \frac{1}{2} (u_{n+1} - u_n) \right] \left[a_{n+1,s}^{\dagger} a_{n,s} + a_{n,s}^{\dagger} a_{n+1,s} \right]$$

$$H_{\sigma} = \frac{1}{2} K \sum_m (u_{m+1} - u_m)^2$$

$$H_{\text{kin}} = \frac{1}{2} M \sum_m \dot{u}_m^2$$

if

$$u_m = (-1)^m a$$

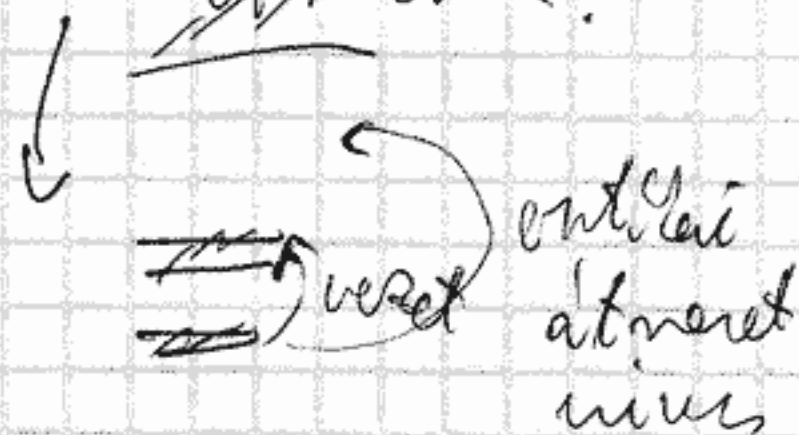


$$u_0 = + \frac{2t_b}{\alpha} e^{-(1+\frac{1}{2\alpha})}$$

→ perturbation
von igm Zupunkt
erediment.

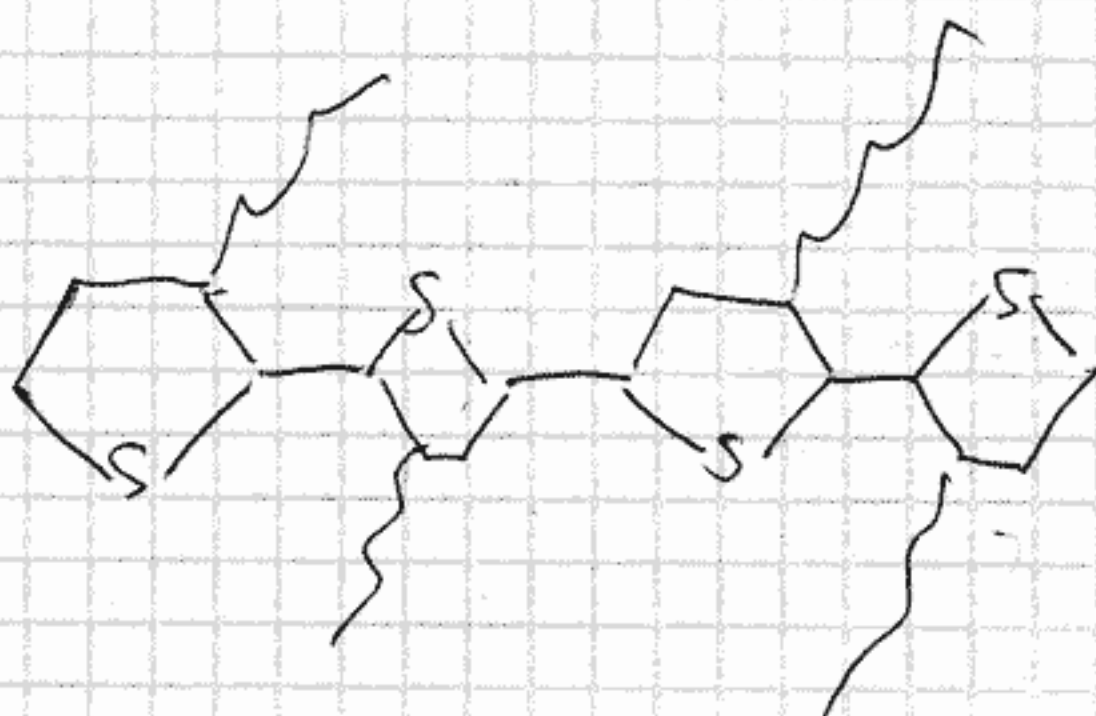
Alumínium klorid (konjugált polimer)

- elektronikus hajlékony vezető pl: (konjugált) - kén - réz
→ elektronátvitel és vezetési csigolyával.



- elektronikus alkalmazás

- optikai



TC-nél az általános leírás megváltozik.

↓
töltött állapot

↓
thermoelektronikus effekt

* O-LED
(organic - LED)



- nemlineáris optikai alkalmazás

↳ nagy e^- -ph csatolás miatt

$$P = \chi F \text{ helyett}$$

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots$$

Itt ω lelemmentől nem sokkal nagyobb
jelölés.

Molekuláris elektronikai ábrák:

- relatív áthaladási

hosszúsággal lehet vizsgálni

Little = (1960) - as évek

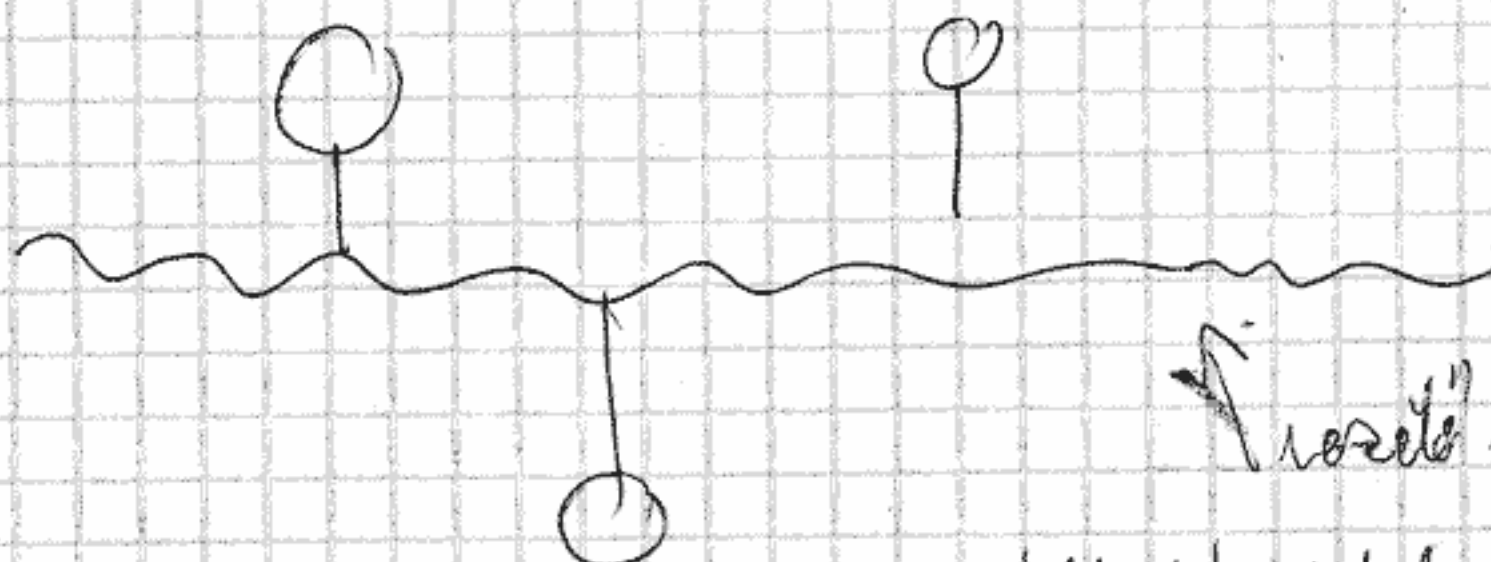
T_c alatt lehet supravezetés

BCS = e^- -ph csatolás

hőszelvényre a csatolás kölcsönhatás

A magas hőmérsékleti supravezetés

nem lenne vezeték.



vezeték

molekuláris kölcsönhatás,
a molekulák között

Amennyia lédől az összes többi tulajdonságát.
De nervuszi információkat ringorni belőle nehéz.

Nagy ráta tartással történik az információ átvitel.

20 aminosav

1 stock code

64 léle lehetőséges lázió lédől 21 aminosavat

1 aminosav $3 \times$ túlbiztosítás

2 aminosav $9 \times$ félbirt.

átlagos mérett
(100)

$\times 10^{50}$ ráhagyás

Emagyszer túll lázióval
által sorrend van.

1-2 ezer lalt, gfeleltis nervuszt

A lényeges rész lalt túllémlőzések más
funkciója aminosavhoz vezet.

A túllémlő aminosav sorrendjét "kérje mintén"
néztek meg.

endoneptidek: egyenével kerül le az aminosavat
→ van néhány

gyakorlatban



← lédől

↑ eset meghatározás.
Az általános részből levezetjük.

maró: disulfid hidat egyúttartandó
aminosav csoportok.

Későbbben 2. sz. lefordított nével:
esetben valószínűleg az disulfid
2. sz.

stabilizál

Nagyrészt az is stabilizál
megy: hidrolízis
hidrolízis

6-8-ral nem szűlt
több lenni - lekapitandó
a teltebredést.

180. tézise: fel lehetne deríteni az összes
ambró leírás szerinti

→ egyenlő életmóddal kezdte

Néhány 10000 már
máskor látott kullal az

↓
vizsgáljuk a leírásról
DNS szerint.

180. tézise állt tendenciák az aminosav
sorrendben
P (Amin-Vanilin) ≠ P(Vanilin-Amin)

Amikor először a DNS alapján nézi
a fehérje szekvenciát, akkor bejött a vízoldhatatlanság
pl. membránban lévő fehérjék is.

Az említett fehérje abban h. a 2. helyen van
meghatározva elvileg a térszerkezet

↓
de nem, mert
az az állandó, de
valószínűleg nem.

α helix stabil
1. 4 távolság
H-H kötés

Van statisztika: melyik
aminoacids milyen gyakran fordul
van ált. a fehérjékben,
és milyen gyakran van helixben.
Chou - Fasman paraméterek
70%-ban jó válasz.

↓
A térszerkezet vonatkozásában lenne?

Vizsgálták a nukleotidok a helyi
fibrilláris struktúrákban
DE az a hatás van

Vizsgálat: egy aminoacids l. nem módja
melyen gyakran egy másik meghatározott
másik típus

pl. 400 és a 10-20. más adatok.
melyik az aminosav.

ml

Hasonló feltétel mellett aminosavak cserélhetők?

Pl. leberben egy aminosav cserélhető
dehidratálható és vízgyelhető
→ mutációk atomi szinten.

L

A feltételnek megfelelő a konklúzió, így egy
aminosav hasonló régi mitrixtat kapunk.
(helyettesítés)

Lehet M. a szabad aminosav két csoportú
cintin mellett más aminosavak közül
mint a nem szabad cintin mellett.

A nukleoszav mintú nevezetűnek elvű?

A cintin — két cintin intermedid.

„diszulfid keret” potenciál

A módszer statisztikailag tökéletes de az alapok

levegő: a 20 lefolyóbbi nem határozza meg
a cintin állományát

Cintin — diszulfid Pl. összehasonlítás

megoldás: ^{ist} extracelluláris térben ~~van~~ levezet diszulfid

extracelluláris : több diszulfid

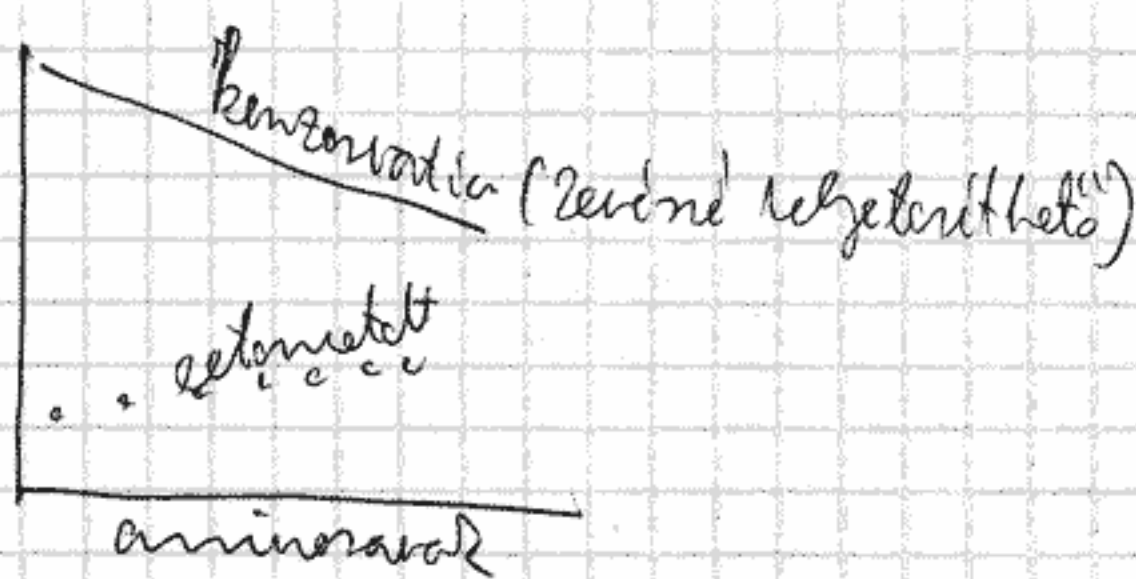
→ azért működik, mert 20 aminosav
már megvan, vagy a fehérje
rejtett körül / belül van.

Ez a létezésétől vett fehérjét néha értelmes
önrendszert

le kell tenni néhány "gap"-t.

hasznos információ → hasznos információ

Év: adatbázisban érdemes keresni
(homológia modellezés)



Van indoklás az aldi gúttól jelentősen köl. rendszerű
fehérjék keresésére

nem van energia számítható (hiszen többje
alacsony)

↓
számlálva
adott aminosavak és a rendszerük azonosítható
is számítható.

12.08.

lizozin téma

⊗ { XX. század végéig tartó paradigma:
adott névenként a (tér) névelést nem működőképesnek

Először névelésmunka a magyarázat/lemegyezés
témakörében

először centrummal először kiegészítéssel
majd rögzítés differenciálva

⊗ ellátás ellátottak közt

10 : 10 000 Dalton feletti aminosavak vizsgálata
NMR-el.

↓
Készült a leggyakoribb névelés az XRAY-ko
→ a névelés? bárhol állhatna
→ van néhány nem definiált névelés

névelés

↓
névelés az névelésnek nem nevezett.

10 névelés: egyike a névelésnek
névelésről.

2 névelés névelésről névelés
névelésről

Türelmes elvárás

→ névelés

→ névelés névelés
nem azaz névelés

nincs 280 nm-es (névelés) névelés

vidékelt h. leány; de:

aromás nincs

hidrofób ammorosar nincs

a fémreható külső leleveníható
méllel rendezetlen is.

A nekeveidben ott az int a második
relester, azala leány nem elég stabil.

A Ramachandran diagrammon a leány - leány
h. miata magyab energiá vétele is
kötegy? nem.

mondjuk a molekulák 1/1000 - e van ellen
a rendezetlen, ez egy alánmiben vannak
relesterrel 106-al haggott valószínűség.

relester leány: denaturálódás után ornaall.

relesterlen: a H₂O köggen, h. milyen
témrelesteri glebularizoz le tödies
más más témrelester,

nekeveia

NEM,

PRINDIC

TERSETERKERT

// Kemi nekeveia nalam amiben nincs

ston - coden: való nemi leány//
~1000 faj teljes genamjatt ismervia?

relencia $\xrightarrow{?}$ Rend VAN/NINCS

① Duncker $\rightarrow$ rend elrejtése hidrelt, aminosavak
 $\searrow$ rendszerben elrejtése

② Vossler $\rightarrow$ alacsony hidrelitás
 $\rightarrow$ nagy teherje értéktől

③ "Machine Learning"

$\rightarrow$ neuronális
 (a neuron hálózatok modeljei val. mértékig, azaz nem jó, de annyira hamar) jól működik, de nem tudjuk miért.

$\rightarrow$ nem elég nagy a rend aminosav-aminosav
 létehat valószínűségi nagy rendszer
 a rendnek $H - TS$

$\uparrow$
 a rendszer és nagy S érték

$$E(\text{estimated})/L = \begin{pmatrix} n_A & n_C & \dots & n_F \end{pmatrix} \begin{bmatrix} P \\ = \end{bmatrix} \begin{pmatrix} n_A \\ n_C \\ \vdots \\ n_F \end{pmatrix}$$

Az UP $\rightarrow$ energiája magában a globális

A modanálkülben levezelt rendezetlen. (cdi, életk)

Az élethez nélkülözhetetlen körülmények között arányában tölti rendezetlen.

lehető - lehetőse kölcsönhatás



→ Hál (csapágy) körje:

gyakran rendezetlen.

egy tudnak töltés
lehetőse kölcsönhatni.

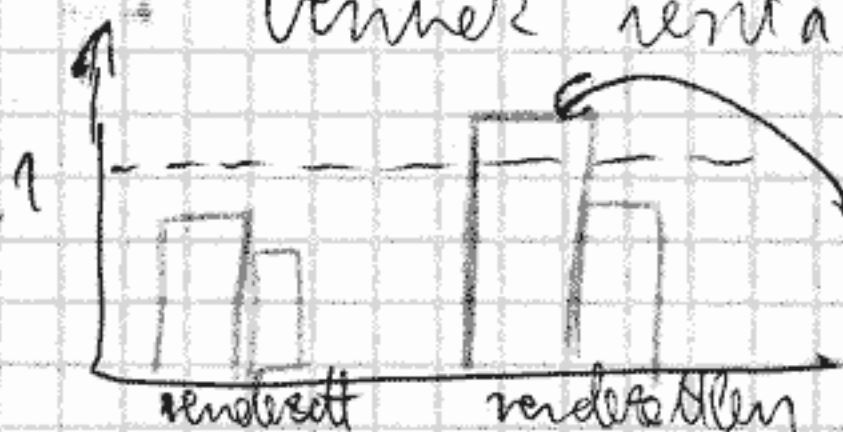
lineáris működés

A x x x B x x x x x x x x x

ilyen működés
gyakori a globális
lehetőse kölcsönhatás

A rendezetlen körülményben a töltés életre
vont állt. kicsit rendezettebb a körülmények.

rendezetlen: kimondottan a hidrofób rész
vannak részt a sz - ban.



FCB

FIL

a rendezett körülményben a hidrofób
lehetőse részt vesz.