



Atomi, illetve molekuláris kölcsönhatások és alkalmazásai

Példaként: atomi erő mikroszkópia



Bozó Tamás
Nanobiotechnológia és Molekuláris Biofizika Munkacsoport
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet
bozo.tamas@med.semmelweis-univ.hu

2015 október 20.

1

Áttekintés

Témakörök:

- alapvető kölcsönhatások
- atomi és molekuláris kölcsönhatások
- pásztázó próbamikroszkópiák
- atomi erő mikroszkópia
 - kontakt mód
 - oszcilláló mód
 - erőspektroszkópia

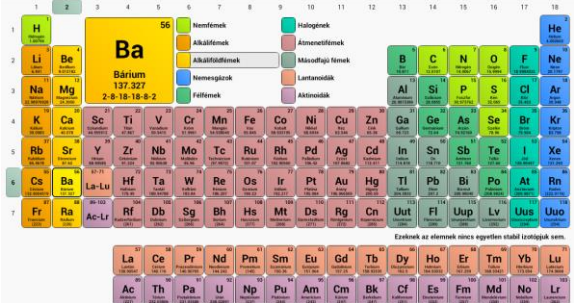
Kollokviumi tétel:

8. Hogyan értelmezhetőek az atomok közötti kölcsönhatások, kötéstípusok?

Tankönyvi részek: I/2, VIII/4.2.1., X/2

Kapcsolódó gyakorlat: Rezonancia

Atomi kölcsönhatások



Ezeknek az elemeknek nincs egyetlen stabil izotópja sem.

3

Alapvető kölcsönhatások a fizikában

Kölcsönhatás	Mire hat?	Hatótávolság	Relatív erősség
Gravitáció	minden részecske	végtelen ($\sim 1/r^2$)	10^{-40}
Elektrosztatikus (Coulomb)	töltött részecskék	végtelen ($\sim 1/r^2$)	10^{-2}
Erős nukleáris	nukleonok	10^{-15} m	1
Gyenge nukleáris	minden részecske	10^{-18} m	10^{-13}

Coulomb kölcsönhatás

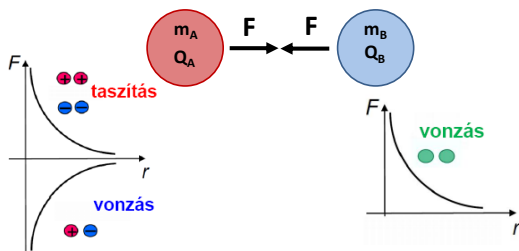
$$F_C = k \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{r^2}$$

($k = 9 \cdot 10^9 \frac{Nm^2}{C^2}$)

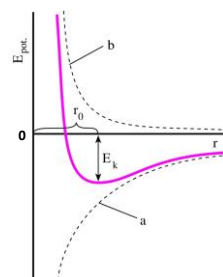
Gravitáció

$$F_g = G \cdot \frac{m_A \cdot m_B}{r^2}$$

($G = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{m^3}{kg \cdot s^2}$)

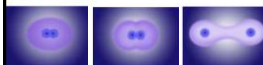


Atomi kölcsönhatások általános leírása



$$E_{pot.} = E_{vonzó} + E_{tasztító} = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

A és B: kölcsönhatásokra jellemző állandók
 $n < m$
 r : atomok távolsága
 r_0 : kötéstávolság
 E_k : kötési energia



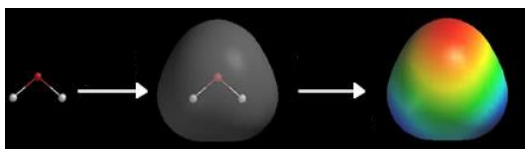
II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

Elektronegativitás fogalma

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

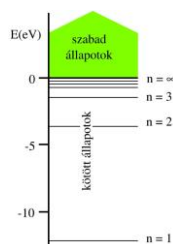
Egysége önkényes (Pauling, Mulliken, Sanderson és más skálák)

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



Kötött állapotú atomi elektronok (ismétlés)

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



Következmény:

Dinamikus egyensúly (magnetizáció és szétterülés között).

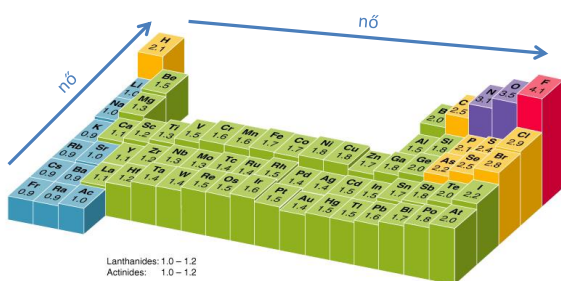
Szimmetrikus alak (állóhullámszerű) **Stacionárius** függvény → $\psi(x)$

Mivel Δt teljesen határozatlan → E teljesen határozott → **diszkrét energiaszintek**.

14

II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

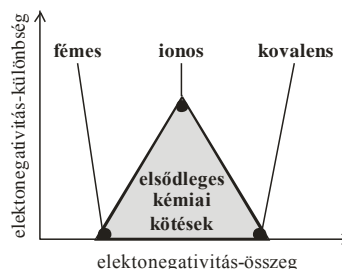
Elektronegativitás L. Pauling szerint (relatív egységekben)



II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

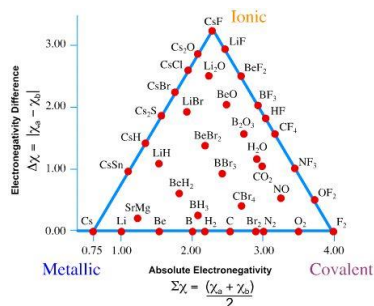
Elektronegativitás különbség:

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



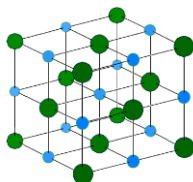
II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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



II./a Ionos kötés

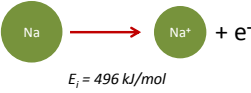
- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erő
- Heteropoláris kötések „határesetek”
- Nagy EN különbségű atomok között (pl. NaCl , $\Delta EN = 3,0 - 0,9 = 2,1$)
- Általában sokatomos kristályok, de értelmezhető két atomra is
- Hosszú hatótávú kh., de ez a köztől is függ (Isd. hidratáció)
- Erős kölcsönhatás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



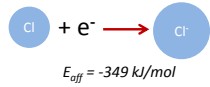
Ionrács: a pozitív és negatív ionok kristályos rendben helyezkednek el sztoichiometriai arányú halmazban.

II./a Ionos kötés

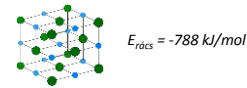
Példa:



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_{pot} csökken)

II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

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

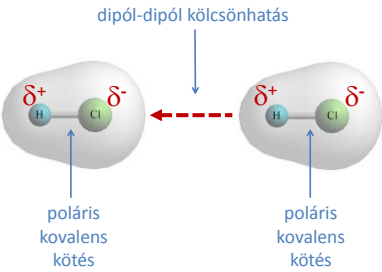
$E_{\text{vonzo}} = p E$

p: dipólusmomentum
E: környező partnerek által keltett elektromos térerősség

$E_{\text{taszító}}$: partnerek elektronfelhőjének taszítása

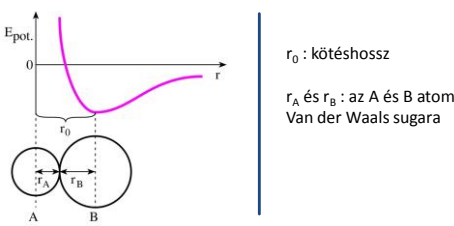
II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

Példa:

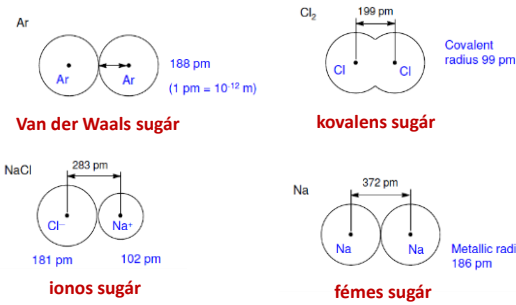


III. Van der Waals-kölcsönhatások

- 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 ($E_k \sim 0,02 \text{ eV}$)



Atomi méretek fogalma

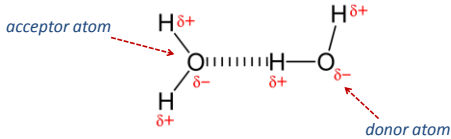


Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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 átl.: 0,23 – 0,35 nm
- A kötés térben irányított
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Közepes erősségű kölcsönhatás ($E_k \sim 0,2$ eV)

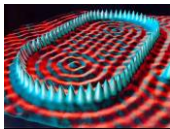
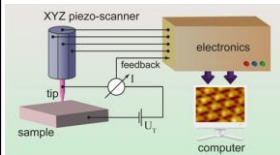


V. Hidrofób kölcsönhatás



- 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 (Ist. termodinamika 2. főtétele)
- 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.

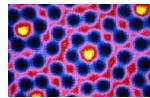
Egy felületet tapogatunk le pontról-pontra, akár atomról-atomra.

Nem diffrakció-limitált módszerek.

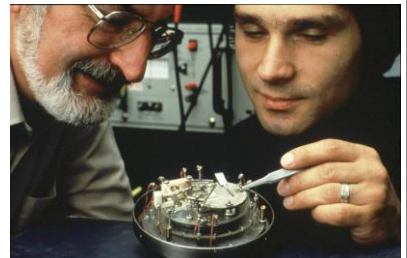
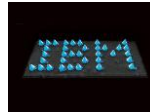
Néhány pm-es pásztázási pontosság.

Elnevezés: kölcsönhatás szerint.

Scanning Tunneling Microscope (STM) 1981 Pásztázó alagút-mikroszkóp

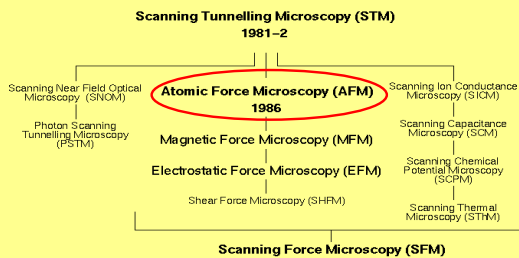


Atomok egy szilíciumlapkán

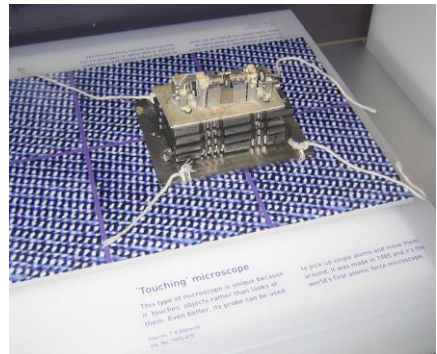


Heinrich ROHRER és Gerd BINNING
Nobel díj: 1986

Scanning Probe Microscopy "Family Tree" (SPM)



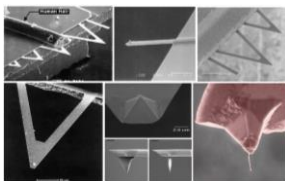
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



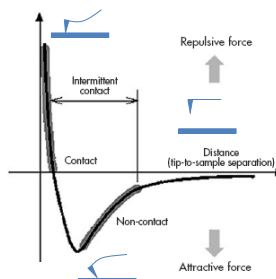
A szonda: piciny tű



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: $k \sim 0.1\text{--}10\text{ N/m}$
 $f_0 \sim 50\text{--}500\text{ kHz}$



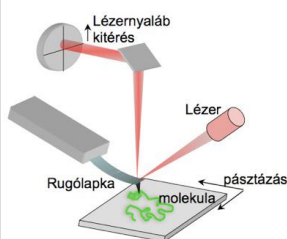
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Atomi kölcsönhatások a tűhegy és a minta között:

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

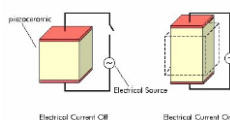
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Pásztázás alapja:

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

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



(Bővebben: TK.: VIII/4.2.1., Ultrahang ea., 2. félév)

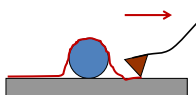
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

- A szonda egy rugalmas, mikroszkópikus méretű laprugóra szerkesztett parányi tű.
- A tűhegy atomjai és a minta felületének atomjai között tasztító-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** (fiziológias 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

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.

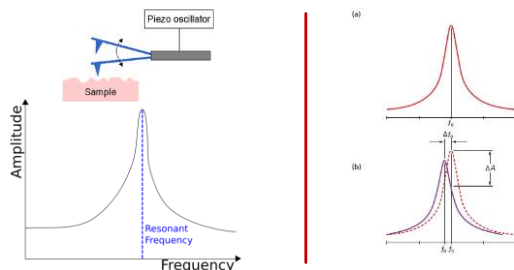


Hátrány: jelentős perturbáció lehet vertikális és horizontális irányban.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

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

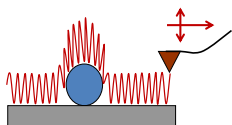


(Lsd. még: Rezonancia gyakorlat)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

- A tűt a rezonanciafrekvenciájához közeli frekvencián **rezegtetjük**.
- 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.

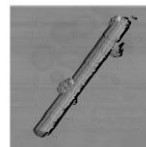
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



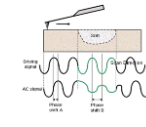
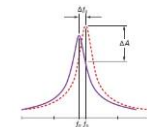
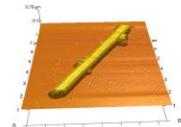
magasság kontraszt



amplitúdó-kontraszt



fázis-kontraszt

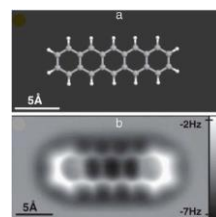


Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

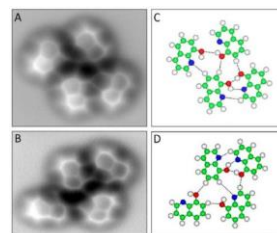
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



Pentacén molekula
AFM képe

Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)

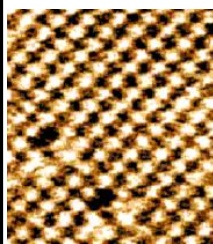


Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin
molekulák között (AFM felvétel)

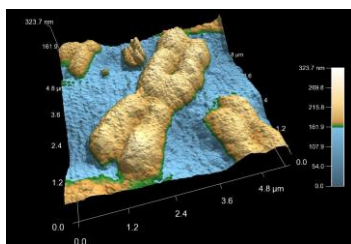
Science 26, 611–614 (2013)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



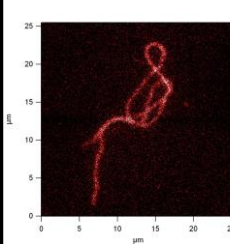
NaCl kristály AFM képe



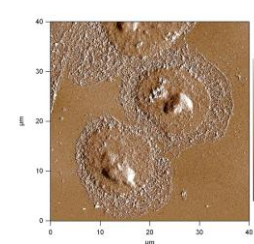
Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



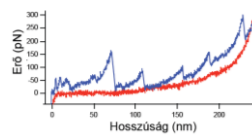
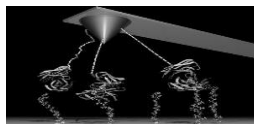
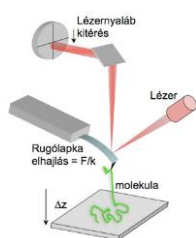
Egyedi aktinpolimer AFM képe



HeLa sejtek AFM képe

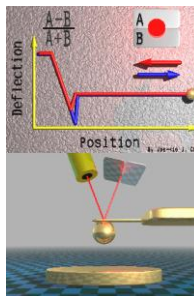
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Erőspektroszkópia: a mintát 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 (Δx) arányos az erővel (F): (Rezonancia gyak.)

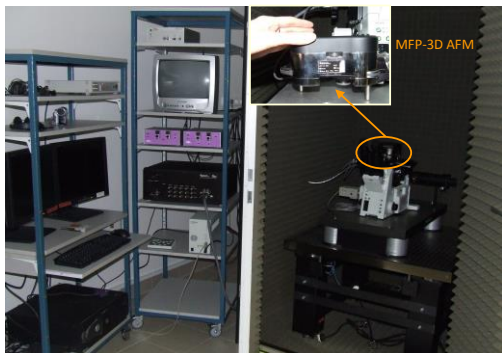
$$F = k \cdot \Delta x$$

k : rugóállandó

Átszűrési, szakítási, domén-kitekeredési és más erők, viszkozus és elasztikus tulajdonságok mérhetők így.

44

Atomic Force Microscopy (AFM),



Atomic Force Microscopy (AFM),



Köszönöm a figyelmet!



Pablo Picasso: "Don Quixote" polikarbonát felszínbe rajzolva

1 μm