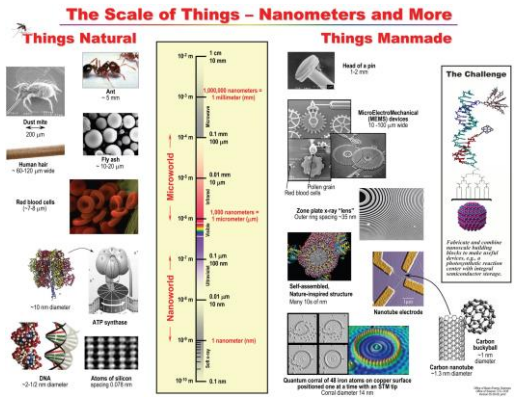
Atomi, illetve molekuláris kölcsönhatások és alkalmazásaik

Bozó Tamás

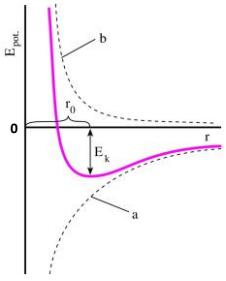
2014. október 14.



Atomi kölcsönhatások

Nemesgázok: atomi előfordulás (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

Többi elem: molekulákat alkot (pl. H_2, HCl, H_2O, …)



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

A és B: kölcsönhatásokra jell. állandók

n < m

Kötéstípusok

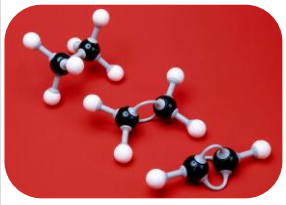
Többféle osztályozási rendszer:

- Intra/intermolekuláris
- Egyszeres/többszörös
- Kötés erőssége (E_k) szerint:
  - Erős/gyenge
  - Elsődleges (kovalens, fémes, ionos)
  - Másodlagos (diszperziós, dipól-dipól, hidrogén)

I. Kovalens kötés

- Atomokat közös elektronpályák tartják össze
- Vegyértékelektronok szerepe
- Elektrosztatikus komponens is jelen lehet
- Erős kötés: E_k>1 eV

  *(1 eV = 1,6*10^{-19}J = 96 kJ/mol ~ 100 kJ/mol)*



	szén-szén kötéshossz	kötési energia
H_3C-CH_3 etán	154 pm	-331 KJ·mol^{-1}
H_2C=CH_2 etén (etilén)	139,9 pm	-590 KJ·mol^{-1}
HC≡CH etin (acetilén)	120,3 pm	-812 KJ·mol^{-1}

I. Kovalens kötés

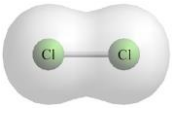
Apoláris (homeopoláris)

(+) és (-) töltések súlypontja egybeesik

kötőelektronok egyenletes eloszlása

„tiszta kovalens”

Pl.: H_2, Cl_2, O_2



Poláris (heteropoláris)

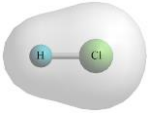
töltések súlypontja eltolódik

polarizált elektronfelhő

elektromos dipólus

elektrosztatikus komponens megjelenik

Pl.: HCl, HF, H_2O

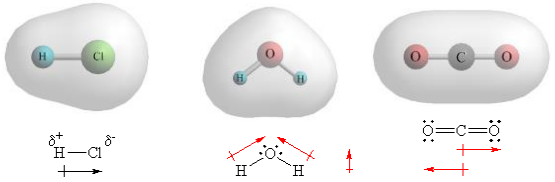


I. Kovalens kötés

Elektromos dipólus momentum: a töltésszétválás mértéke. Vektor!

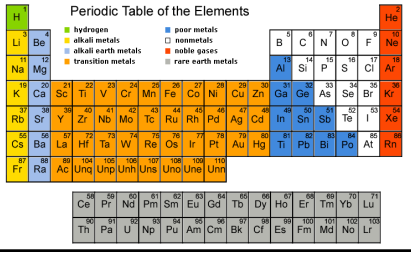
p = Qd

p: dipólusmomentum
Q: töltés értéke
d: töltések súlyponti távolsága
[D, debye] *(1D = 3,34*10^{-30} Cm)*

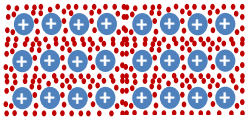


I./b Fémes kötés

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

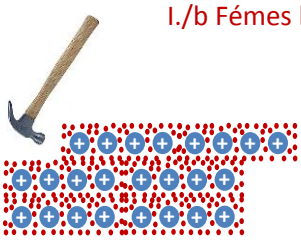


I./b Fémes kötés



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

I./b Fémes kötés

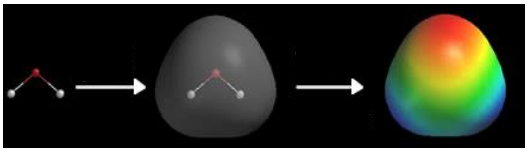


Fizikai tulajdonságok:
fémes szín
nyújthatóság, alakíthatóság
elektromos vezetés
hővezetés

II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

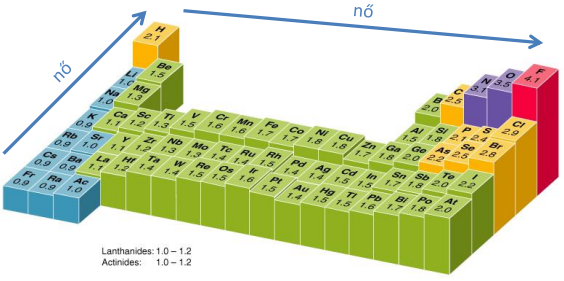
Elektronegativitás fogalma

Meghatározza, milyen erővel vonzza az atom a (kovalens) kötésben lévő elektronokat.
Kb. a szabad atom ionizációs energiája és elektronaffinitása abszolút értékének összegével arányos.
Egysége önkényes *(Pauling, Mulliken, Sanderson és más skálák)*



II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

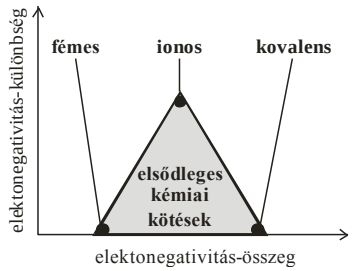
Elektronegativitás *L. Pauling* szerint (relatív egységekben)



II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

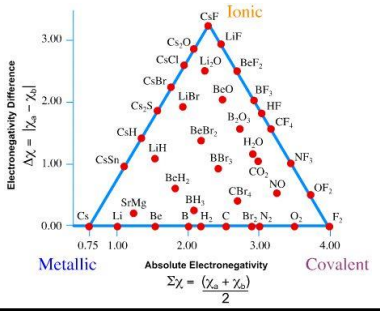
Elektronegativitás különbség:

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



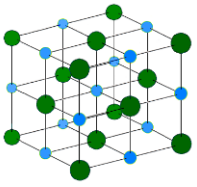
II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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



II./a Ionos kötés

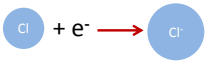
- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erők
- Heteropoláris kötések „határesete”
- Nagy EN különbségű atomok között *(pl. NaCl, ΔEN=3-0,9=2,1)*
- Általában sokatomos kristályok, de értelmezhető két atomra is
- Hosszú hatótávú kh., de ez a közegtől is függ (lsd. hidratáció)
- Erős kölcsönhatás (E_k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



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

II./a Ionos kötés

E_i = 496 kJ/mol



E_{aff} = -349 kJ/mol

$E_{rács}$ = -788 kJ/mol

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 töltéseloszlás
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Gyenge kölcsönhatás (E_k = 0,003-0,02 eV)

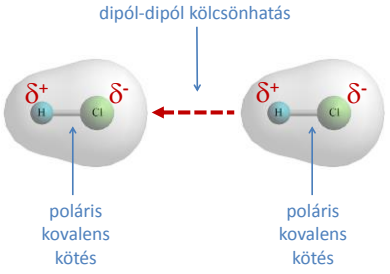
- A dipólusok közti vonzás és taszítás:

$E_{vonzó} = p\,E$

p: dipólusmomentum
E: környező partnerek által keltett elektromos térerősség

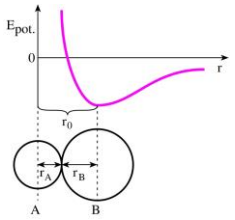
$E_{taszító}$: partnerek elektronfelhőjének taszítása

II./b Dipól-dipól kölcsönhatás



III. Van der Waals-kölcsönhatások

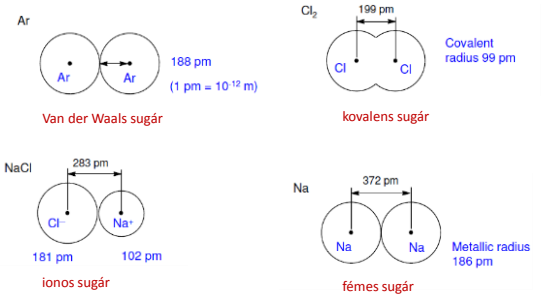
- Apoláris molekulákban/molekularészekben időlegesen kialakuló dipólus egy másik apoláris molekulában dipólust indukál
- Közöttük vonzó (diszperziós, vagy London-féle) erők lépnek fel
- Inter/intramolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge kölcsönhatás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



r_0 : kötéshossz

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

Atomi méretek

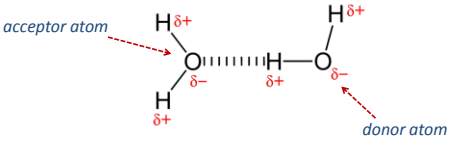


Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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

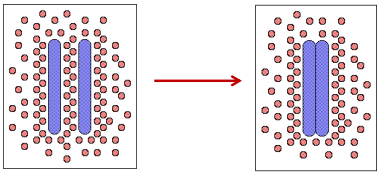
- Két nagy elektronegativitású atom között létrejövő H-híd
- Általában **F, N, O** atomok között
- Intermolekuláris / intramolekuláris kölcsönhatás
- Kötéstáv ált.: 0,23 – 0,35 nm
- A kötés térben irányított
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Közepes erősségű kölcsönhatás (E_k ~ 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 (lsd. entrópianövekedés elve)
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge kölcsönhatás

V. Hidrofób kölcsönhatás



Pásztázó próbamikroszkópia

SPM: Scanning Probe Microscopy

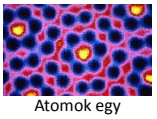
Változatos szerkezetvizsgáló eljárások, melyek egy vékony szonda és valamely felület között létrejövő atomi szintű kölcsönhatások detektálásán alapulnak.

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

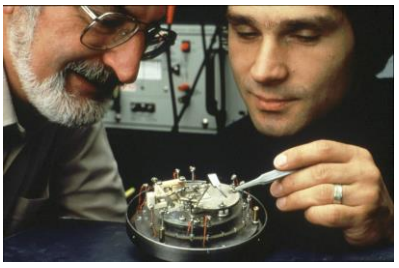
Nem diffrakció-limitált módszerek

Néhány pm-es pásztázási pontosság

Scanning Tuneling Microscope (STM) 1981
Pásztázó alagút-mikroszkóp

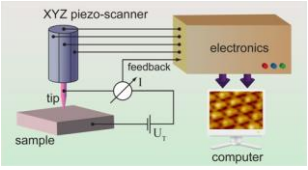


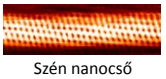
Atomok egy szilíciumlapkán



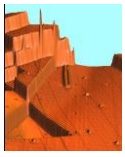
Heinrich ROHRER és Gerd BINNING
Nobel díj: 1986

Scanning Tuneling Microscope (STM) 1981
Pásztázó alagút-mikroszkóp

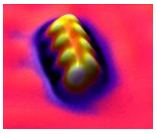




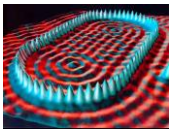
Szén nanocső



rézfelszín

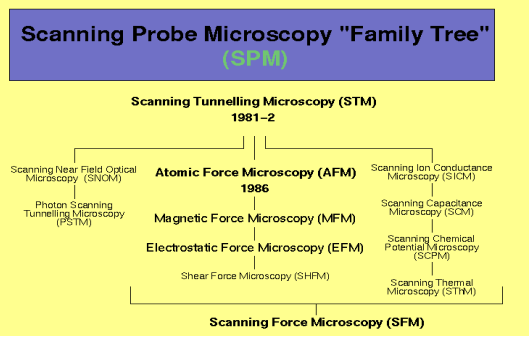


8Cs és 8 I
rézfelszínen

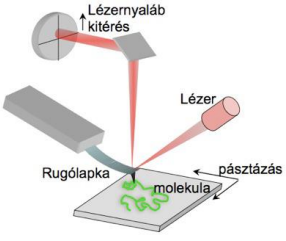


Vasatomok rézen

Az SPM családfája



Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Pásztázás alapja:

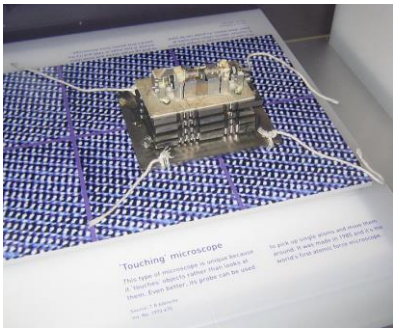
Piezoelektromos effektus:
Bizonyos anyagokban (pl. kvartz) deformáció hatására feszültség lép fel.

Inverz piezoelektromos hatás:
Feszültség hatására deformáció jelentkezik (~1nm/Volt)

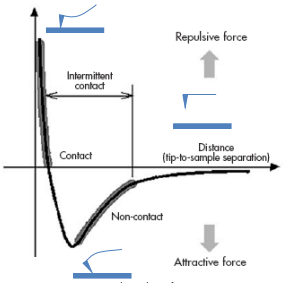
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



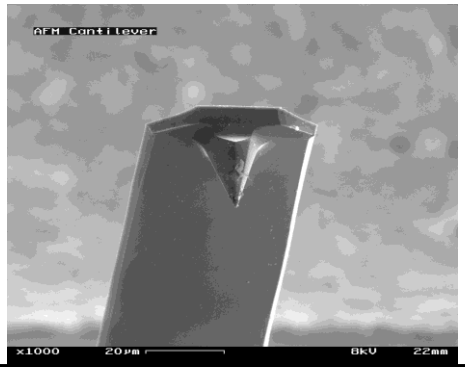
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



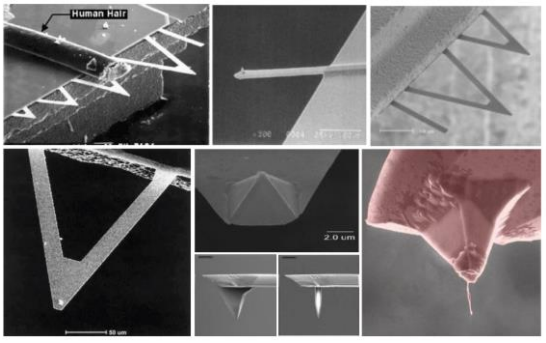
Atomi kölcsönhatások a tűhegy és a minta között:

- Vonzás és taszítás
- Eredőjük távolságfüggő
- Nagyobb távolságoknál: vonzás
- Közel érve: taszítás

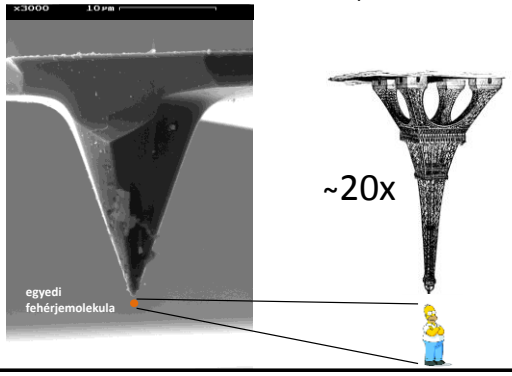
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



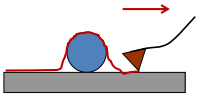
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



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.

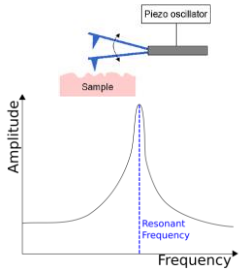


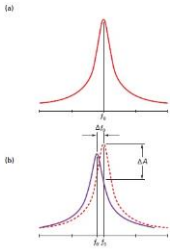
Hátrány: jelentős perturbáció vertikális és horizontális irányban.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

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

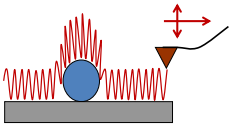




Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

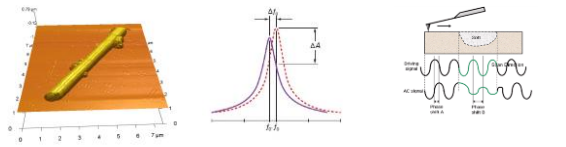
- A tűt a rezonanciafrekvenciájához közeli frekvencián rezegtetjük.
- A felszínnel való kölcsönhatás miatt a rezgés amplitúdója megváltozhat.
- Az amplitúdót a tű és a felszín távolságának szabályozásával tartjuk állandó értéken.
- Pontról pontra regisztráljuk az ehhez szükséges Z irányú elmozdulást.



Előnye: elvileg kiküszöbölt laterális erőkifejtés, érzékeny minták vizsgálatára is alkalmas.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

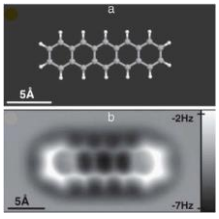
magasság kontraszt | amplitúdó-kontraszt | fázis-kontraszt



Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

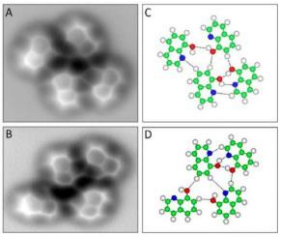
http://www.youtube.com/watch?v=BrsoS5e39H8

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Pentacén molekula AFM képe

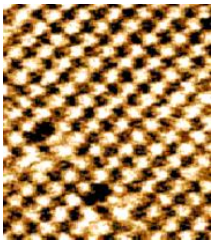
Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)



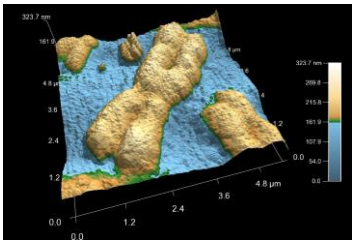
Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin molekulák között (AFM felvétel)

Science 26, 611-614 (2013)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

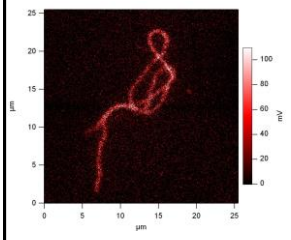


NaCl kristály AFM képe

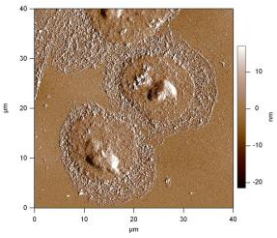


Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



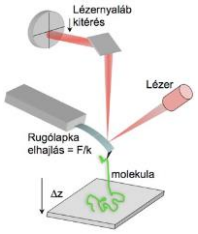
Egyedi aktinpolimer AFM képe

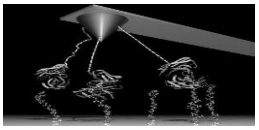


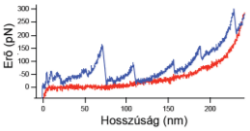
HeLa sejtek AFM képe

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

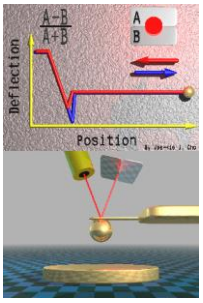






Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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



Atomic Force Microscopy (AFM),

Atomic Force Microscopy (AFM),

Köszönöm a figyelmet!