

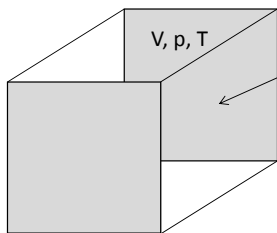
Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Prof. Fidy Judit
2015 október 15

részecske: - atom, atomcsoport
- molekula
- makromolekula

sok: 6×10^{23}

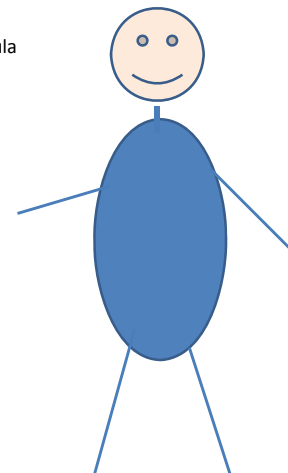
Egyszerű példa



Levegő egy szobában....
Hogyan teljesítik a gáz részecskéi
a makroszkópikus jellemzőket?

Komplex példa

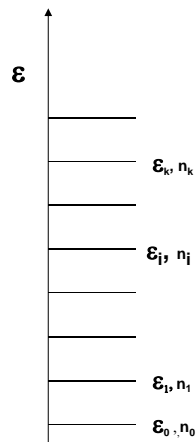
Igen nagy számú
atom, ion, molekula
meghatározott
rendben és
köölcsönhatásban
egymással



Hogyan befolyásolja a
köölcsönhatás a **részecskék**
energetikai állapotát?

Hogyan befolyásolja a
köölcsönhatás az **elektron-**
állapotokat?

Boltzmann eloszlás



N megkülönböztethető, független részecske
Termikus egyensúlyban (zárt rendszerben),
 $T \neq 0$ hőmérsékleten

ε_j egy részecske lehetséges energiája
 n_j az ε_j energiával bíró részecskék száma

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad N = \sum_j n_j$$

A Boltzmann eloszlás függvényformája

$$\frac{n_k}{n_j} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$

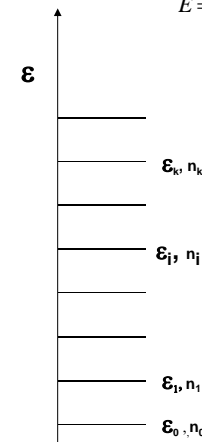
Boltzmann faktor

Az energia-szintek bármely (j,k) kombinációjára igaz



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906, osztrák fizikus

Boltzmann eloszlás - értelmezés



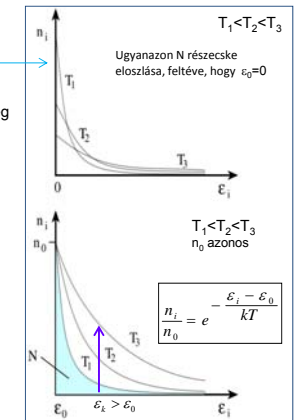
$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad N = \sum_j n_j \quad \frac{n_k}{n_j} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$

Populációk: a részecskék „eloszlanak” az energia-szinteken
 n_k : hány részecske van ε_k energiaállapotban

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

Minden hőmérsékleten igaz, hogy a betöltöttség
a kis energiák felé nő.
Alacsonyabb hőmérsékleten az alsó nivók
populációja megnövekszik

Egy kiválasztott $\varepsilon_k > \varepsilon_0$ nagyobb energiájú
nivó populációja az energiaminimum populá-
ciójához képest nő a hőmérséklettel.



Boltzmann eloszlás – a természet egyik általános törvénye

Szerkezeti következmények az anyagcsaládokban.

1. Rendezettséggel bíró rendszerek

Rendezettség elsődleges kötéseken alapul	<ul style="list-style-type: none"> - szilárd, kristályos anyagok - ideális kristály -> tökéletes, hosszú távú rend - reális kristály
Rendezettség másodlagos kötéseken alapul	<ul style="list-style-type: none"> - folyadék-kristály -> „átlagos”, hosszú távú rend - folyadékok -> rövid távú rendezettség

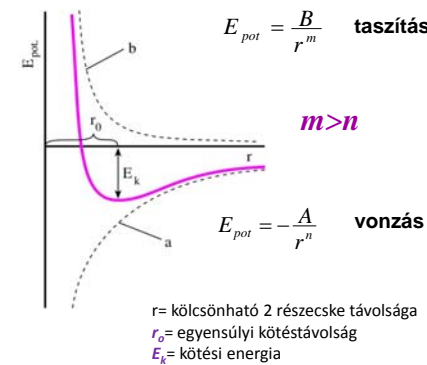
2. Gázok(ideális gáz) -> rendezetlen szerkezet

↑
rendezettségi fok

1. Rendezettséggel bíró anyagcsaládok

A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul

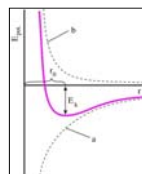
Általános elv



A kötéstávolság (r_0) és kötési energia E_k a
kölcsönhatási energiatfüggvények konkrét
függvény-alakjától függ (A, B, n, m)

Példa a vonzó kölcsönhatások függvényformáira

Az elektrosztatikus kölcsönhatások potenciális energiájának távolság-függése, és kötési energiája



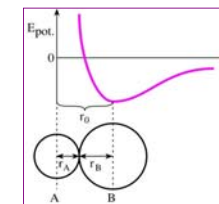
Kölcsönhatás	Energia-függvény távolság-függése	Átlagos kölcsönhatási energia (kJ/mól)
ion-ion	r^{-1}	200 - 300
ion - álló dipólus	r^{-2}	10 - 20
álló dipólus – - álló dipólus	r^{-3}	1 - 2
dipólus – dipólus hőmozgás mellett	r^{-6}	0.3
diszperziós kölcsönhatás	r^{-6}	2

A kötések jellemző kötéstávolságai

Elem	Rendszám	Van der Waals sugár (nm)	Kovalens sugár (nm)	Ionsugár (nm)	Ion
H	1	0,120	0,037	–	H ⁺
C	6	0,170	0,077	0,029	C ⁺
N	7	0,155	0,075	0,025	N ⁺
O	8	0,152	0,073	0,140	O ²⁻
F	9	0,147	0,071	0,117	F ⁻
P	15	0,180	0,106	0,058	P ³⁺
S	16	0,180	0,102	0,184	S ²⁻

„atomi rádiusz”

Gyengébb kölcsönhatás \longleftrightarrow nagyobb kötéstávolság



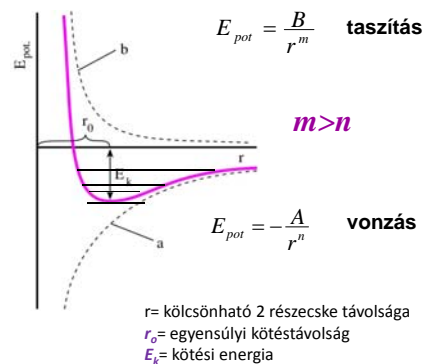
A rádiuszok értelmezése:

$$r_0 = r_A + r_B$$

Boltzmann eloszlás világképe....

A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul

Általános elv



Kérdés: minden kötéstávolság
állandóan = r_0 ?

$$\frac{n_{felszakadt}}{n_{ép}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}}$$

$$\Delta\epsilon = E_{kötési}$$

$$kT \sim 0.027 \text{ eV} \quad T=310 \text{ K,}$$

$$k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ Boltzmann állandó}$$

$$\Delta\epsilon \longleftrightarrow kT$$

Válasz: ez a kötési energia kT -hez mért
nagyságától függ

elektronvolt
1 eV = 23 kcal/mole ~
~ 100 kJ/mól

Boltzmann eloszlás világképe....

A rendezett szerkezeteket meghatározó kötések energiái hierarchia lehetősége!

elektronvolt
1 eV = 23 kcal/mole ~
~ 100 kJ/mól

$E_k \sim$ elsődleges kötések : kovalens
ionos
(fémes)

2 – 6 eV/kötés ~ 150- 600 kJ/mól

$E_k \sim$ másodlagos kötések

H-híd
Hidrofób kölcsönhatás

0.1 – 1 (víz: 0.2 eV)
~ 0.1

van der Waals dipól – ponttöltés
dipól – dipól
dipól– indukált dipól
időleges dipól
(diszperziós)

~ 0.1-0.2
~ 0.02
~ 0.01
~ 0.02

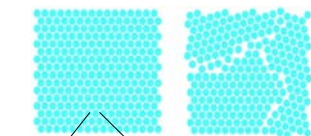
1.1. Szilárd testek – kristályos: ideális rendezett

(amorf szerkezetet nem tárgyaljuk)

Részecskék: - **atomok** - **elsődleges kötések** → **rendezett szerkezet** :
(- **molekulák** – másodlagos kötések is – rendezettség csökken)

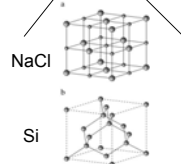
Ideális: „egykristály”

mikrokristályos



Kristály-állapot tulajdonságai:

- anizotrópia: tulajdonságai a mérés irányától függnek
- mechanikai szilárdság
- határozott térfogat
- határozott alak
- hosszú távú rendezettség

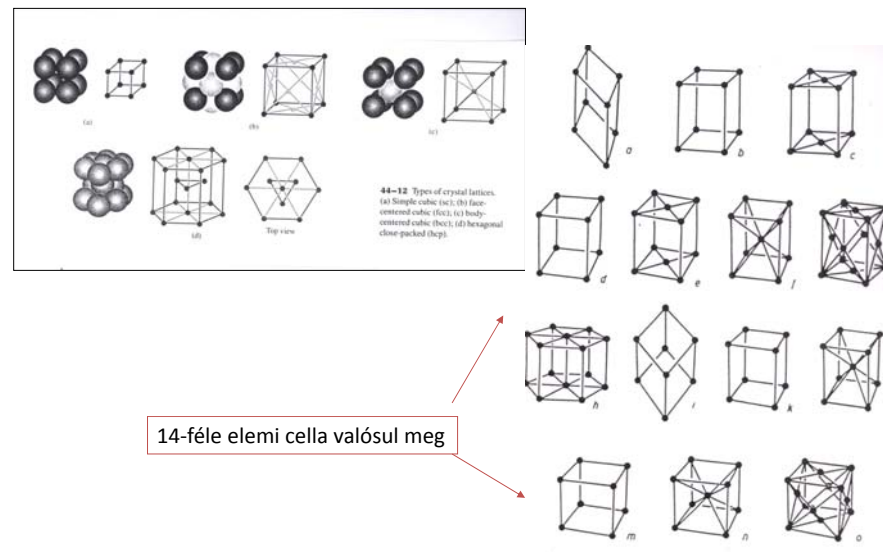


Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:

Ismétlődési távolság $\gg 100 \times$ kötéstávolság
($r_0 \sim 0.15$ nm)

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok



Boltzmann eloszlás világképe....

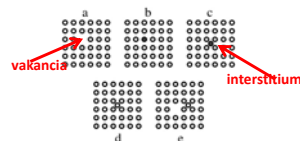
Boltzmann eloszlás szerepe kristályokban:

- tökéletes rendezettség csak $T=0$ hőmérsékleten lehetséges
- kristályhibák

- pont hibák : rácspont hiány (vakancia)
rácspont többlet (interstitium)

$$n_{\text{ponthiba}} \cong Ne^{-\frac{\Delta \epsilon}{2kT}} \quad \Delta \epsilon \gg kT$$

- pont hibák diffúziójával vonal-menti vagy felületi hibák (szemcsehatár)



Pl. rideg törés szemcsehatárokon



Vörösiszap-tartály fala

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja

→ **szilárd test fizika** tudományág

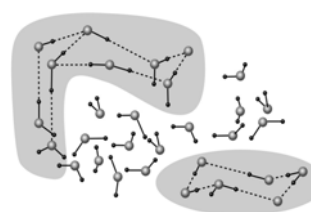
1.2. Folyadékok – részleges és időleges rendezettség

Részecskék: molekulák

Kölcsönhatás :gyengébb mint a kristályokban $E_k \sim$ másodlagos kötések (molekulák között)

rendezett és rendezetlen tartományok → átlagos E_k kicsi → **sok felszakadt kötés**

Víz molekulák folyadékban és kristályos állapotban



Hosszú távú rend

Időlegesen kialakuló és megszűnő rendezett tartományok $\sim 5-10$ molekula

rövid távú rend

Folyadék-állapot tulajdonságai:

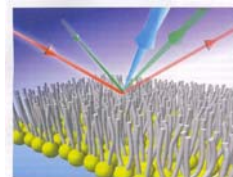
- izotrópia
- deformálhatóság
- felveszi a tartály alakját
- határozott térfogat
- rövid távú rend

Amorf szilárd testek \sim megfagyott folyadékok

2.1.-2.2. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

Mezomorf-állapot tulajdonságai:

- anizotrópia
- deformálhatóság
- speciális alakú (fonál, korong) molekulákból
- viszonylag merev molekulaszervezet
- amfifil vagy polarizálható molekulák
- hosszú távú rend másodlagos kötések alapján



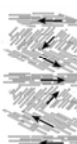
Megvalósuló rendezettségi formák
fonalas molekulákból



szmektikus



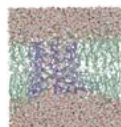
nematikus



koleszterikus

Kis kölcsönhatási energia → a rendezettségi formák **érzékenyek külső perturbációkra**

- hőmérséklet
- oldószer molekulái
- elektromos tér



2.1.-2.2. Folyadékkristályok – gyakorlati példák

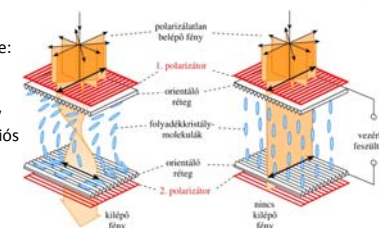
1. Termotrópia koleszterikus rendezettség esetén → T → koleszterikus rétegek távolsága →
→ reflexióban interferencia → szín függ a T-től
kontakt termográfia



2. **Elektrooptikai** jelenségek: elektromos tér hatására a rendezettség megváltozik
 - fényáteresztés megváltozik → Fk rétegek elektródákkal → kijelzők
 - lineárisan poláros fény iránya változik

LCD monitor egy képeleme:

néhány μm vastag koleszterikus kristály polarizálható molekulákból: a polarizációs irány elfordul



Tk.462.old.

2.1.-2.2. Folyadékkristályok – gyakorlati példák

3. **Liotrópia**: amfifil szálfalkú molekulák (pl. foszfolipidek) oldószerben rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak – **lipid membránok**

Sejtmembrán: kettős lipid réteg

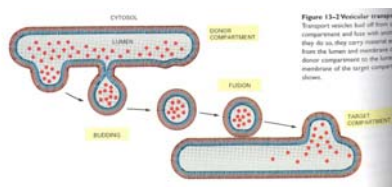
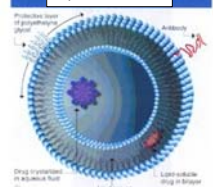


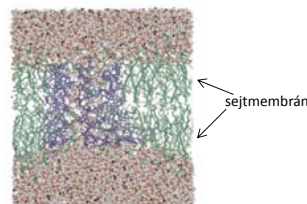
Figure 13-3 Molecular transport vesicles bud off from a compartment and fuse with another. They do so by carrying material to the donor compartment in the form of a vesicle, which then fuses with the target compartment.

De: Boltzmann eloszlás!
valódi szerkezet ↔ szerkezeti sémák

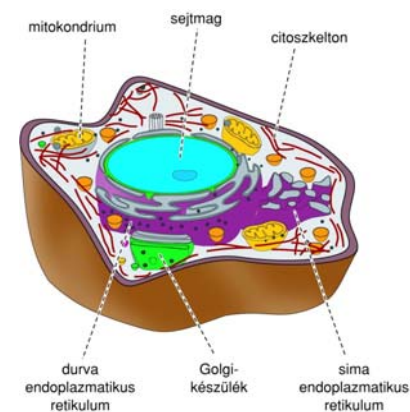
Liposzómák



Fontos modellrendszerek
Gyógyszer-"targeting"
eszközei

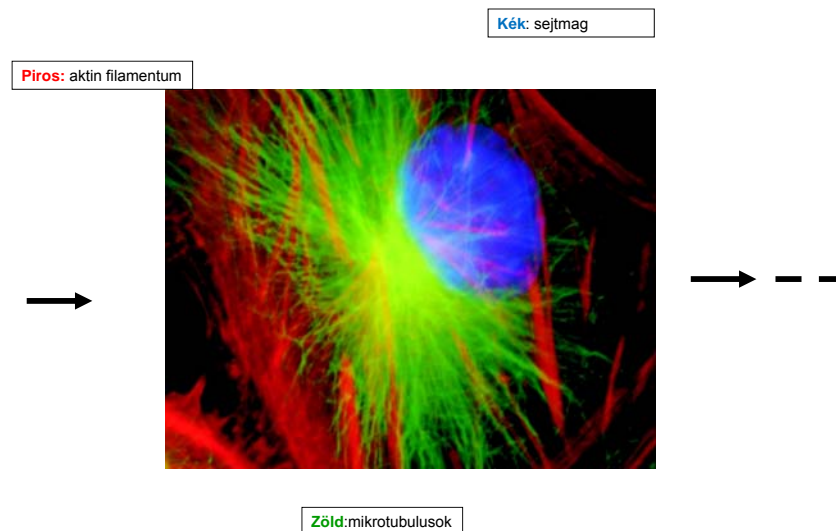
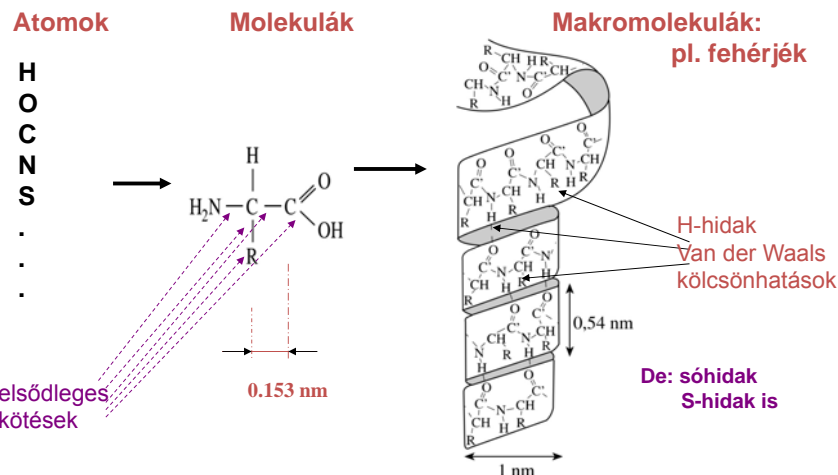


2.3. Speciális család: rendezettség makromolekulákban



Hierarchikus rendező elvek

- Kötéserősségek
- Kötéstávolságok
- Kölcsönható csoportok energiájának lecsengése a távolsággal
- rendezett vízmolekulák kötése
- ionok és prosztetikus csoportok kötése



A hierarchia jelentősége – szerkezeti „dinamika”

Pl. vannak-e felszakadt H-kötések a T7 bakteriofág dsDNS-ében $T=300\text{K}$ –en?

$$\frac{n_{\text{felszakadt}}}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}}$$

$$\Delta\epsilon = E_{\text{kötési}}$$

$$\text{ha } n_f \ll n_{\text{ép}} \Rightarrow \frac{n_f}{n_{\text{ép}}} \cong \frac{n_f}{N}$$

A T7 fág DNS-e kb. 40000 bázispárból áll \rightarrow H – kötések száma kb. 100 000 $\rightarrow N = 100\,000$

$$\frac{n_f}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} = e^{-\frac{0.2}{0.026}} = 0.00046 \cong \frac{n_f}{N}$$

$$\Delta\epsilon = E_{\text{kötési}} = 0.2 \text{ eV}$$

$$n_{\text{felszakadt}} \sim 46/\text{DNS}$$

↑
idő-átlag!

A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak \rightarrow

\rightarrow flexibilitás komplexképzésnél

\rightarrow lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra

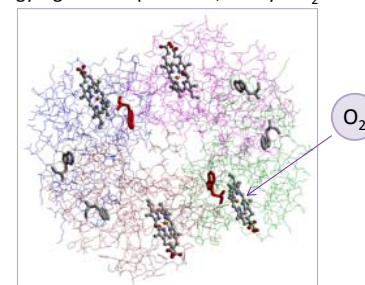
A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak \rightarrow

\rightarrow flexibilitás komplexképzésnél

\rightarrow lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra

Pl. Hemoglobin molekula:

4 alegység hem csoportokkal, amelyek O_2 molekulákat kötnek



Kérdés: ha minden kötéstávolság állandóan $= r_0$, akkor hogyan jut el az oxigén a hem csoporthoz? Nincs hely !

Speciális helyeken levő másodlagos kötések időleges felszakadásai adnak lehetőséget az oxigén molekula megkötésére.

Makromolekuláris rendszerek „szerkezeti dinamikája”

2. Gázok (ideális gáz)

1. Termodinamika:

-átlagos kinetikus energia és a hőmérséklet kapcsolata
-egyetemes gáztörvény

$$E_{\text{teljes}} = N \frac{1}{2} m v^2 \quad \varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{f}{2} kT$$

$f = 3$ pontszerű részecskékre

$$pV = NkT$$

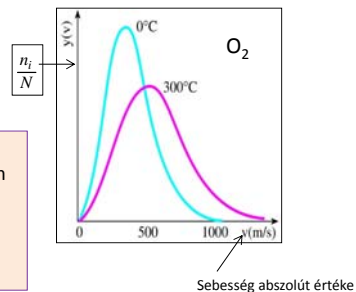
Gáz-állapot jellemzése (ideális gáz)

- nincs kölcsönhatás $E_k=0 \rightarrow$ szerkezete rendezetlen
- részecskék azonosak (pontoszerűek)
- izotrop: tulajdonságai függetlenek a mérés irányától
- deformálható
- térfogatát a tartály határozza meg

2. Boltzmann-konceptió:

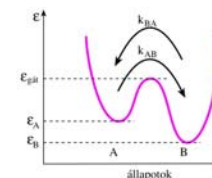
az egyedi részecskék sebessége (abszolút értéke) **eloszlást** követ

Maxwell-Boltzmann-féle sebességeloszlás – hőmérséklet szerepe



Más jellegű példák a Boltzmann eloszlásra

3. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől



Reakció: $A \rightleftharpoons B$

A k_{AB} és k_{BA} reakciósebességek arányosak azon reagensek számával, amelyek energiája eléri az aktivációs gát nagyságát.

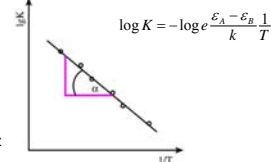
$$k_{AB} = \text{const} \times e^{-\frac{\varepsilon_{\text{barrier}} - \varepsilon_A}{kT}}$$

$$k_{BA} = \text{const} \times e^{-\frac{\varepsilon_{\text{barrier}} - \varepsilon_B}{kT}}$$

$$K = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{kT}}$$

A hőmérsékletet változtatva és mérve a reakciósebességeket, az adatokból az aktivációs energia meghatározható

Arrhenius féle ábrázolás



4. Barometrikus magasságformula

A levegő sűrűsége az atmoszférában a tengerszinttől mért magassággal (h) csökken:

$$\frac{\rho(h)}{\rho(0)} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

m a levegő részecskéinek átlagos tömege
 g gravitációs gyorsulás

Köszönöm a figyelmet!

