

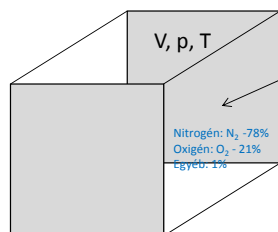
Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Prof. Fidy Judit
2016 október 13

részecske: - atom, atomcsoport
- molekula
- makromolekula

sok: 6×10^{23}

Egyszerű példa



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

Makroállapot:

A rendszer egészére jellemző makroszkópikus paraméterek által meghatározott (p, V, T, N)

Mikroállapot:

A rendszer összes részecskéjének egy paraméter-kombinációja,
(egyenként megadva a helyük, sebességük stb.)



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906, osztrák fizikus



$$\Omega \Leftrightarrow W$$

Entrópia abszolút értékének
statisztikai értelmezése!

Egy makroállapotot sokféle mikroállapot eredményezhet.

Izolált rendszerben az a makroállapot valósul meg, amelyhez a legnagyobb számú (Ω) mikroállapot tartozik \rightarrow amelyek a „legvalószínűbb”.

Ω : termodinamikai valószínűség (=mikroállapotok száma)

Termodinamika II. Főtétele Izolált rendszerben lejátszódó spontán kiegyenlítődési folyamatokban az **Entrópia mindig nő**.

$$S = k \ln \Omega$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Boltzmann állandó

logaritmus naturalis – e-alapú logaritmus

$$e^{\ln \Omega} = \Omega \quad \ln x = \frac{\log x}{\log e}$$

„e” természetes alapszám: Euler-szám v. Napier állandó

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e$$

$$e = 2,718\ 281\ 828\ 459\ 045\ 235\ 360\ 287\ 471\ 35\dots$$

Termodinamika III. Főtétele

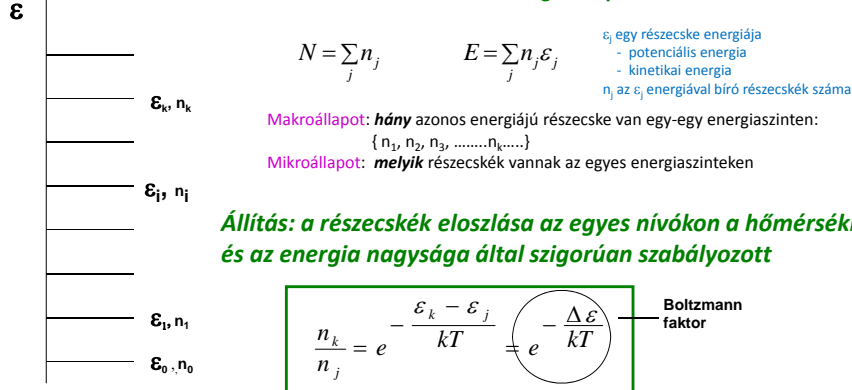
Egy komponensű (kémiaailag tiszta) kristályos anyag entrópiája T=0 K-on zérussal egyenlő. $\Omega = 1 \rightarrow S = 0$

A Boltzmann-féle eloszlás-függvény

Sok részecskéből álló rendszer energetikai makroállapotának és a mikroállapotoknak a kapcsolata?

N megkülönböztethető, független részecske, környezetével termikus egyensúlyban
 $T \neq 0$ hőmérsékleten, a rendszer teljes energiája E állandó (termikus egyensúly)

Feltételezés: a részecskék különböző energiaállapotokban lehetnek

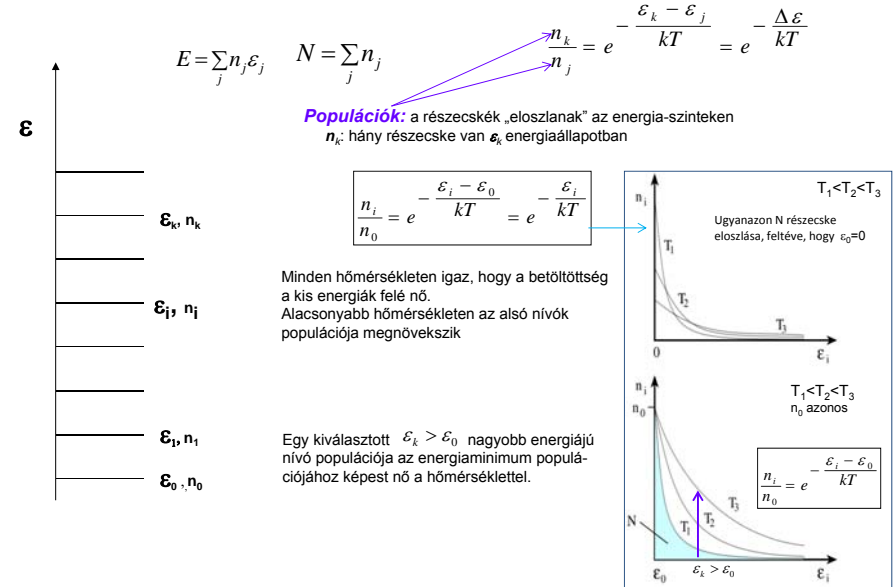


Állítás: a részecskék eloszlása az egyes nívókon a hőmérséklet és az energia nagysága által szigorúan szabályozott

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

Tankönyv : 52 - 57

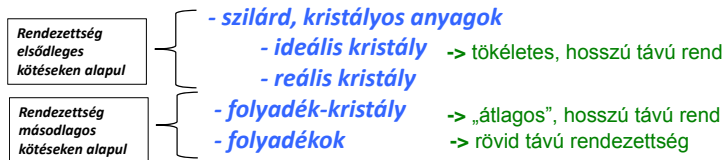
A Boltzmann eloszlás jelentése



Boltzmann eloszlás – a természet egyik általános törvénye

Szerkezeti következmények az anyagcsaládokban.

1. Rendezettséggel bíró rendszerek



2. Gázok

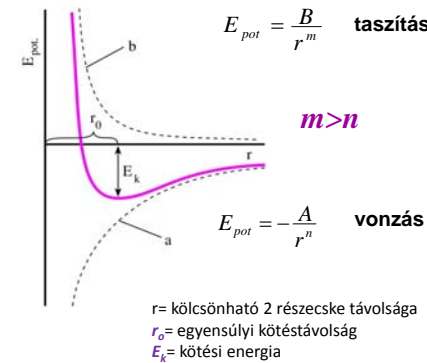
-ideális gáz
 -reális gáz

-> rendezetlen szerkezet

1. Rendezettséggel bíró anyagcsaládok

1.1. A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul

Általános elv

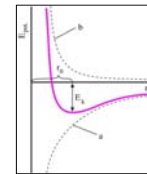


Két részecske közötti kötés kialakulásának általános energetikai modellje.

A kötéstávolság (r_0) és kötési energia E_k a kölcsönhatási energiatüggvények konkrét tüggvény-alakjától tügg (A, B, n, m)

Példa a vonzó kölcsönhatások függvényformáira Elektrosztatikus kölcsönhatások

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



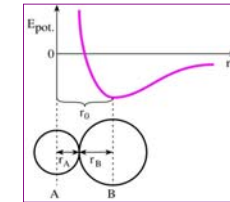
sokféleség

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



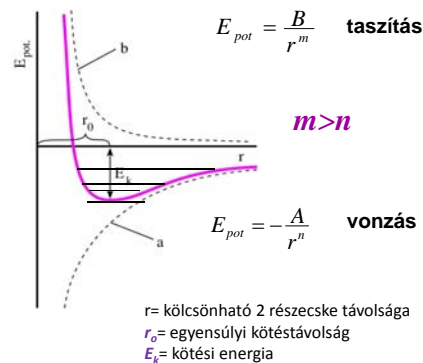
A rádiuszok értelmezése:

$$r_0 = r_A + r_B$$

Boltzmann eloszlás világképe....

1.2. A kötéserősségek és a Boltzmann eloszlás

Általános elv



Kérdés: minden kötéstávolság
állandóan = r_0 ?

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

$$\Delta \varepsilon = E_{kötési}$$

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

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

$$\Delta \varepsilon \longleftrightarrow kT$$

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

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

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

2 – 6 eV/kötés ~ 150- 600 kJ/mól

$E_k \sim$ másodlagos kötések

H-híd
Hidrofób kölcsönhatás

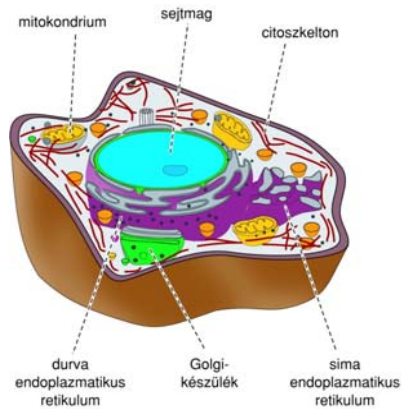
0.1 – 1 (víz: 0.2 eV)
~ 0.1

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

~ 0.1-0.2
~ 0.02
~ 0.01
~ 0.02

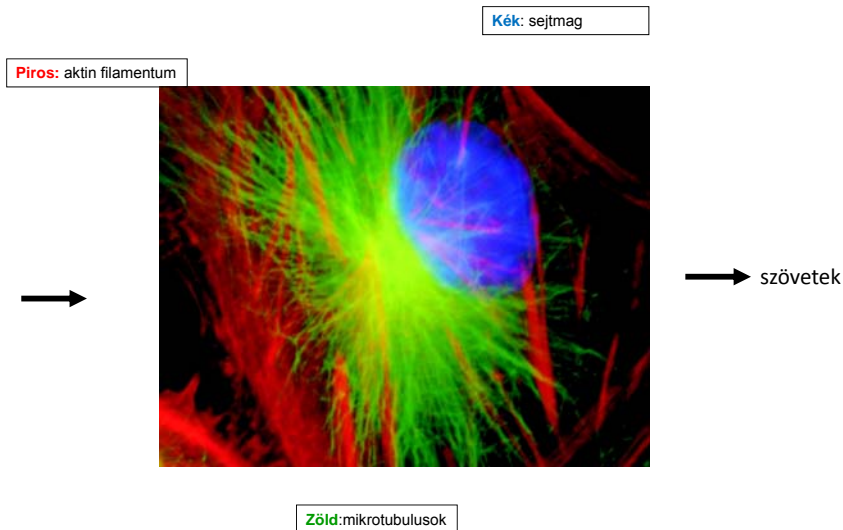
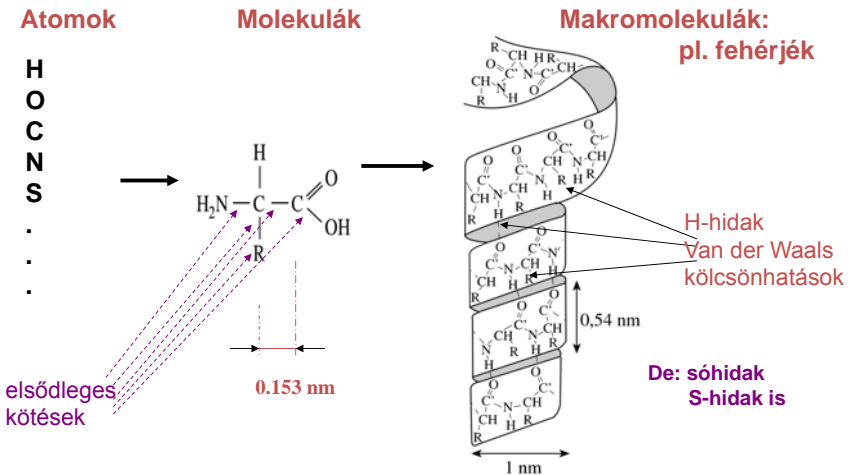
A kötési energiában 100x-os különbségek lehetnek!

Tipikus példa a kötéserősségek sokféleségére: élő anyag



Hierarchikus rendező elvek

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



Felszakadhatnak-e a molekulaszerkezeteket stabilizáló kötések – elsődleges kötések - testhőmérsékleten?

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

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

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

$$\frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}} = e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}}$$

$kT \sim 0.027 \text{ eV}$ **$T=310 \text{ K}$**
 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ Boltzmann állandó

Pl. Kötési energia: $2.7 \text{ eV} \rightarrow \frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}} = e^{-100} = 3.72 \times 10^{-44}$

A felszakadás valószínűsége
termikus okokból

jó közelítéssel
ZÉRUS

Biztonság! Az élő anyag alpmolekuláinak szerkezete stabil!

Felszakadhatnak-e a makromolekula-szerkezeteket stabilizáló – másodlagos - kötések testhőmérsékleten?

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

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

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

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

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

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

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

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

↑
idő-átlag!

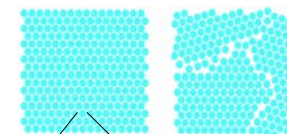
A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak →
→ flexibilitás komplexképzésnél
→ lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra
szerkezeti dinamika

1.3. Szilárd testek – kristályos: ideális rendezett

(amorf szerkezetet nem tárgyaljuk – nagy belső súrlódású folyadékok)

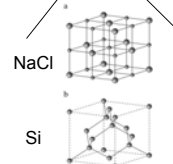
Részecskék: - **atomok/ionok** - **elsődleges kötések** → **rendezett szerkezet** :
 (- **molekulák** – másodlagos kötések is – rendezettség csökken)

Ideális: „egykristály” mikrokristályos



Kristály-állapot tulajdonságai:

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



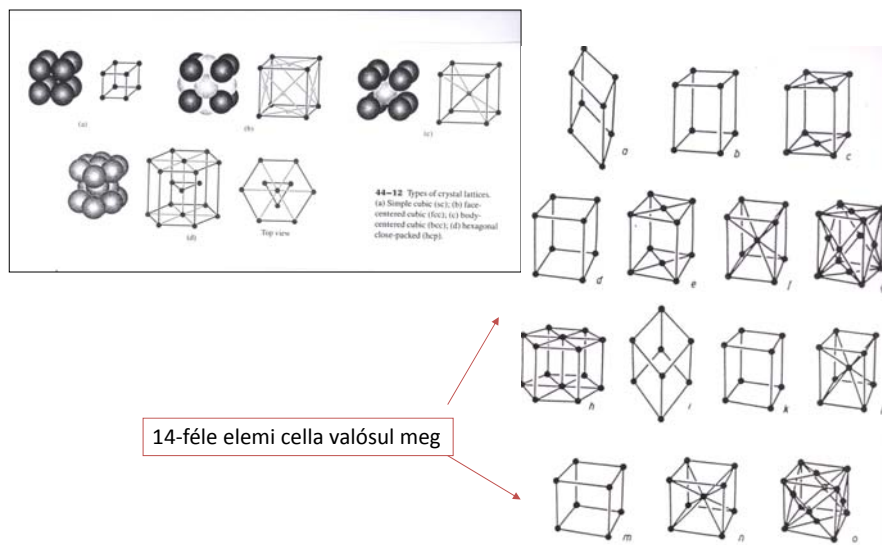
Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:

Ismétlődési távolság \gg 100x kötéstávolság ($r_0 \sim 0.15 \text{ nm}$)

A kötési távolság körül az atomok/ionok rezgő mozgást végeznek → T

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok



14-féle elemi cella valósul meg

Boltzmann eloszlás világképe....

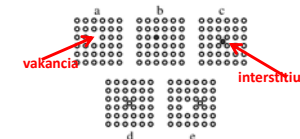
Boltzmann eloszlás szerepe kristályokban:

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

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

$$n_{\text{ponthiba}} \cong N e^{-\frac{\Delta\epsilon}{2kT}}$$

$$\Delta\epsilon \gg kT$$



- pont hibák diffúziójával vonal-menti vagy felületi hibák (szemcsehatár) az anyagszerkezet „öregedése” : kristályhibák lassú diffúziója

Pl. rideg törés szemcsehatárokon

Eltört vonatsín



Vörösiszap-tartály fala

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja

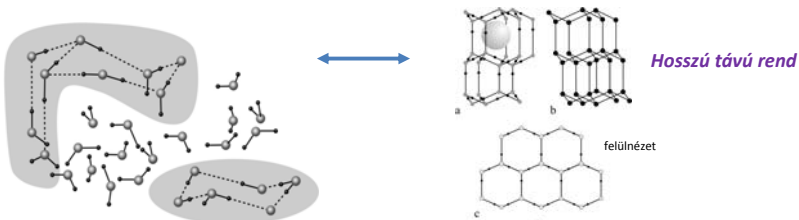
→ **szilárd test fizika** tudományág

1.4. Folyadékok – részleges és időleges rendezettség

Részecskék: molekulák

Kölcsönhatás: gyengébb mint a kristályokban $E_k \sim$ **másodlagos kötések** (molekulák között)
rendezett és rendezetlen tartományok \rightarrow átlagos E_k kicsi \rightarrow **sok felszakadt kötés**

Víz molekulák folyadékban és kristályos állapotban



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

rövid távú rend

Folyadék-állapot tulajdonságai:

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

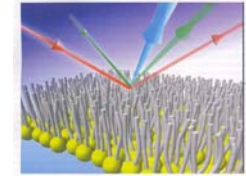
T nő \longleftrightarrow kötések felszakadása, rendezetlenség nő \rightarrow gőz/gáz fázis

1.3-1.4. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

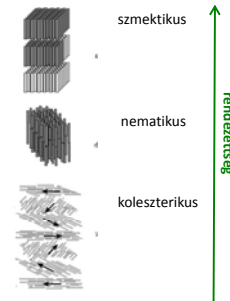
Mezomorf-állapot tulajdonságai:

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

transzlációs orientációs



Rendezettségi formák
fonalas molekulákból



Kis kölcsönhatási energia \rightarrow a rendezettségi formák **érzékenyek külső perturbációkra**

- hőmérséklet
- oldószer kémiai összetétele, koncentráció, pH, nyomás
- elektromos tér \rightarrow optikai tulajdonságok

termotróp

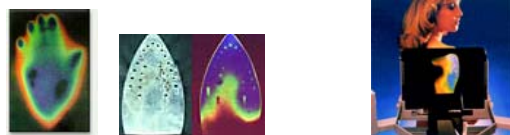
liotróp

családok

Folyadékkristályok – gyakorlati példák

- Termotrópia** koleszterikus rendezettség esetén \rightarrow T \rightarrow koleszterikus rétegek távolsága \rightarrow reflexióban interferencia \rightarrow egy szín kioltása \rightarrow komplementer szín függ a T-től

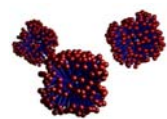
kontakt termográfia



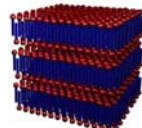
- Liotrópia:** amfifil szálfalkú molekulák (pl. foszfolipidek) az oldószertől és a koncentrációtól függő szerkezetű rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak

lipidtartalom

\rightarrow 100% lipid



vezikula



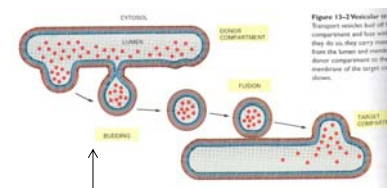
kristály

Tankönyv : 462. old.

Folyadékkristályok – biológiai példák

Liotrópia: amfifil szálfalkú molekulák (pl. foszfolipidek) az oldószertől és a koncentrációtól függő szerkezetű rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak – pl. **lipid membránok**

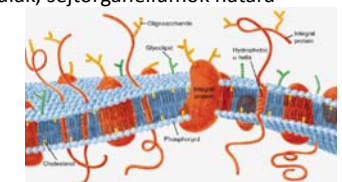
Sejtek membránszerkezetei: **sejtmembrán**, vezikulák, sejtgorgellumok határa



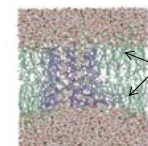
Sematikus ábrázolás

De: Boltzmann eloszlás!

valódi szerkezet \longleftrightarrow szerkezeti sémák



40 – 60 % lipid
50 – 30 % fehérje

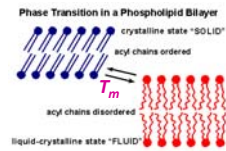


sejtmembrán

Sejtmembrán (zöld) folyadékkristályos szerkezete a másodlagos kötések felszakadását figyelembe véve. Kék: transmembrane fehérje. Számítógépes modellezés eredménye.

Folyadékkristályok – biológiai példák

Lipid membránok: **termotrópia és liotrópia kombinációja**



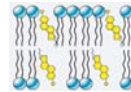
kristályos – „szilárd” (nem funkcionális)
 ↔ folyadék-kristályos – „folyékony” (funkcionális)

$T > T_m$

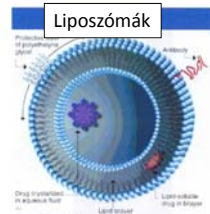
Pl. elfagyott végtagok idegvégződéseinek érzéketlensége

Koleszterin a sejtmembránban

- $T > T_m$ rigiditás
- $T < T_m$ flexibilitás



Mesterséges foszfo-lipid membránok és orvosi alkalmazásai



Fontos modellrendszerek - gyógyszer-„targeting” eszközei

Funkcionális csoportok/ antitestek → specifikus kötődés
 „Lopakodó” liposzóma → makrofágok elleni védelem
 Hatóanyag beürítése a sejt belsejébe

Elektrooptikai jelenségek – folyadékkristályok gyakorlati alkalmazásai

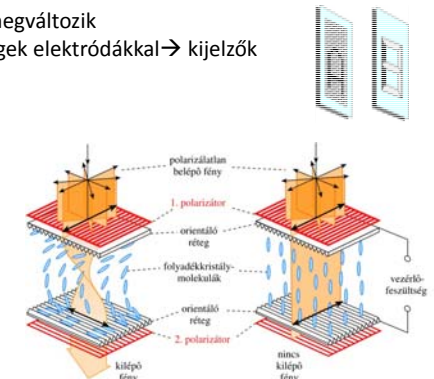
elektromos tér hatására a rendezettség megváltozik

- 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



Köszönöm a figyelmet!

