



SEMMEIWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Makromolekulák hajlékonyságát meghatározó
tényezők és az entrópia rugalmasság

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja
mikloszrinyi@gmail.com

2017

A mechanikai viselkedés viszonylagossága

Deborah-szám

$$D_e = \frac{\tau}{t}$$

↑ Feszültség relaxációs idő
↑ Megfigyelés ideje

$$D_e \gg 1$$

szilárd

$$D_e \sim 1$$

viszkoelasztikus

$$D_e \ll 1$$

folyékony

Még a kőzetek is folynak a geológiai időtartam alatt!

Szilárd testek rugalmassága

Ha egy testre **erő** hat
 ↗ **hely**változás
 ↘ **alak**változás

DEFORMÁCIÓ

R u g a l m a s
rugalmasságtan

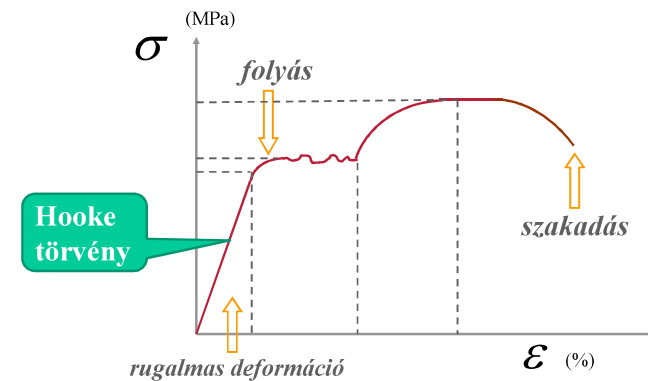


Viszkózus

reológia



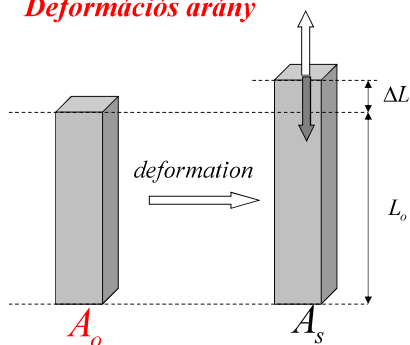
Fémek feszültség – deformáció kapcsolata



Egyirányú deformáció

$$\lambda = L / L_o$$

Deformációs arány



Deformáció:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} = \lambda - 1$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_s} \quad \text{feszültség}$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_o} \quad \text{nominális feszültség}$$

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad \text{Hooke törvény}$$

Young modulusz

Izoterm deformációnál: $dF = \cancel{SdT} - p\cancel{dV} + fdl$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V}$$

$$F = U - TS$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

f_U

f_S

A rugalmasan tárolt energia egyaránt származhat a belső energia- és/vagy az entrópia megváltozásából.

Mechanikai munka

$$\Delta W = f \Delta l$$

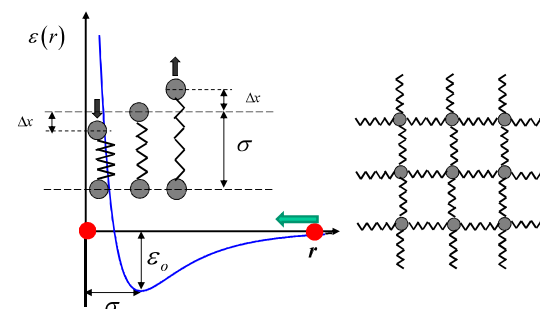
Rugalmasan tárolt energia
 F, G

Rugalmasság termodinamikája

Környezet	TD függvény	
elszigetelt	$S(U, V, n)$	$TdS = (dU + pdV)$
mechanikai p	$H(S, p, n)$ $H = U + pV$ Entalpia	$dH = TdS + Vdp$
termikus T	$F(T, V, n)$ $F = U - TS$ Szabadenergia	$dF = -SdT - pdV + fdl$ $dF_{T,V} = fdl$
mechanikai és termikus p, T	$G(T, p, n)$ $G = H - TS$ Szabadentalpia Gibbs energia	$dG = -SdT + Vdp + fdl$ $dG_{T,p} = fdl$

Az erő az energiával, vagy az entrópiával kapcsolatos?

Kristályos anyagok rugalmassága



$$\varepsilon(r) \cong \varepsilon_o + \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} (r - \sigma) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2} (r - \sigma)^2 + \dots \quad \Rightarrow \quad \sigma_n = \frac{f}{A_s}$$

$$\varepsilon(r) \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2} (r - \sigma)^2$$

$$f(r) = \frac{d\varepsilon(r)}{dr} \cong E \cdot (r - \sigma) = E \cdot \Delta x$$

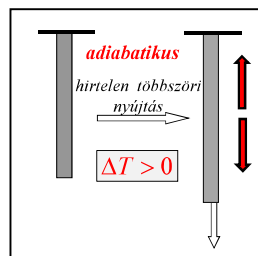
Hooke törvény

A deformáció során csak a belső energia változik: f_U $f_S = 0$

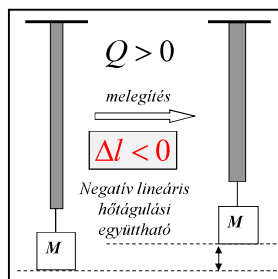
MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entropia rugalmasság

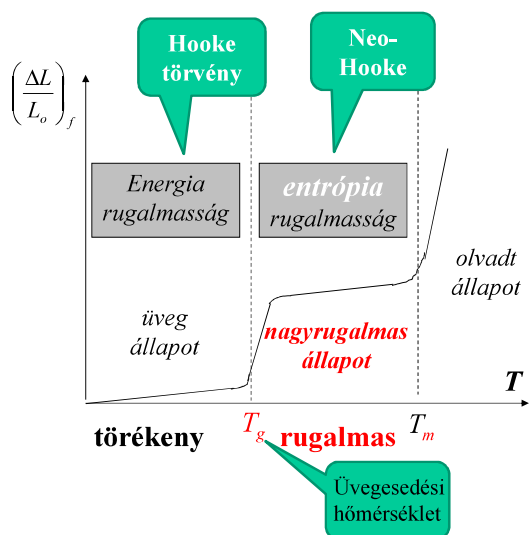
$\Delta S = \Delta S_{\text{konfig}} + \Delta S_{\text{term}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{term}} > 0$
 $\Delta S_{\text{konfig}} < 0$



$\Delta S_{\text{term}} \rightarrow \Delta S_{\text{konfig}}$
 nyújtott \rightarrow gombolyodott
összehúzódás



Amorf polimerek termomechanikai görbéje



Határozzuk meg f_s és f_U -t!

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$$

$$f = f_U + f_S$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)$$

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)$$

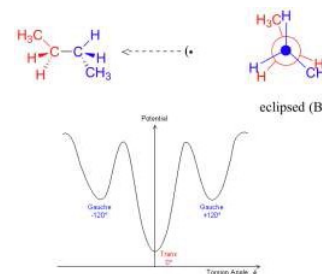
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} = f_U + f_S$$

Rugalmas polimereknél: $f_U \ll f_S$ $f \approx f_S$

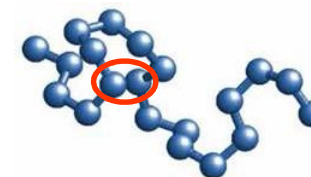
A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

Makromolekulák szerkezetét kialakító kémiai kötések és molekuláris kölcsönhatások minden tekintetben egyenértékűek a kismolekulájú anyagok hasonló kémiai környezetben lévő kötéseivel és csoportjainak kölcsönhatásaival.

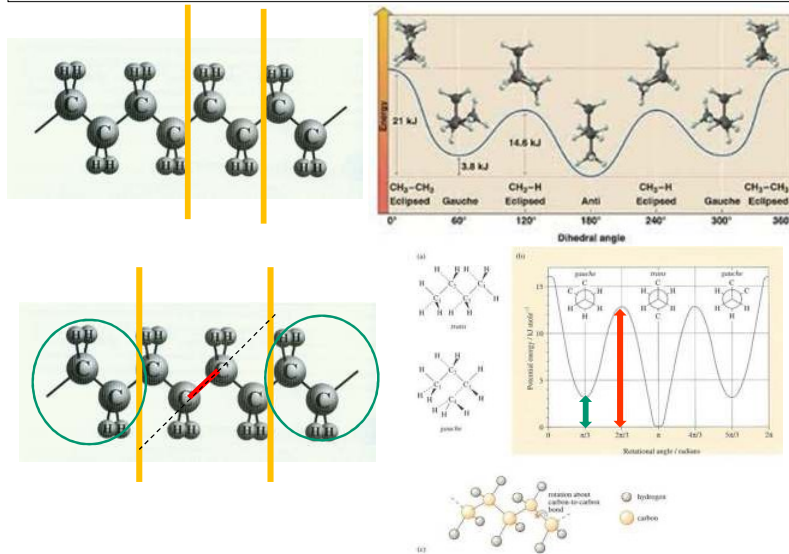
Rövidtávú kölcsönhatások



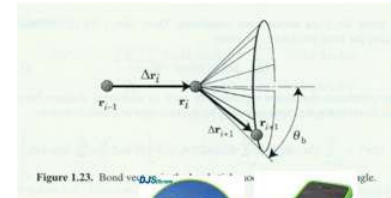
Hosszútávú kölcsönhatások



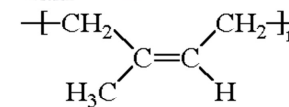
Polimerek hajlékonyságát a rövidtávú kölcsönhatások- és a termikus energia viszonya határozzák meg



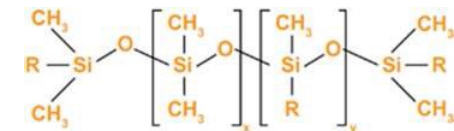
Nem minden polimer rugalmas.
Mitől függ a rugalmasság?



Hajlékony láncú polimerek



kaucsuk,
polyisoprene

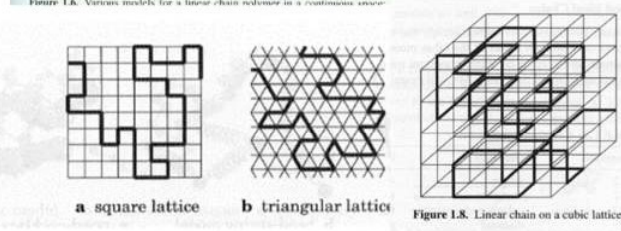
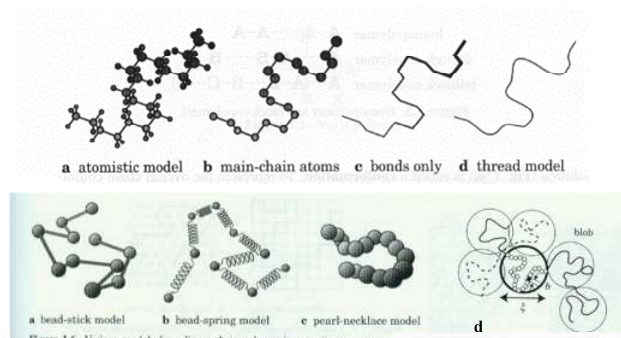


R = -OH, -CH=CH-, -CH₂- or another alkyl or aryl group

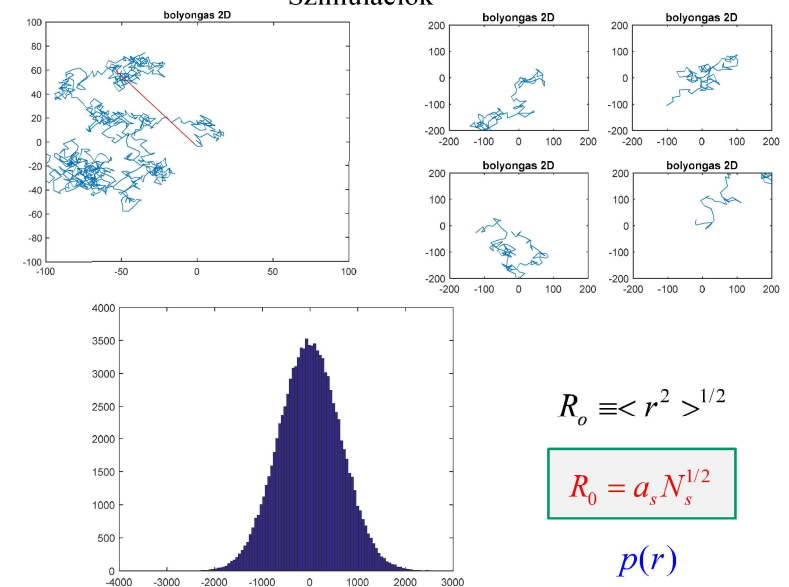
szilikon gumi,
polidimetilsziloxán

A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!

Hajlékony polimerek modelljei



Szimulációk



$$R_o \equiv \langle r^2 \rangle^{1/2}$$

$$R_o = a_s N_s^{1/2}$$

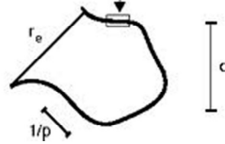
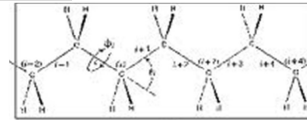
$$p(r)$$

Rövidtávú kölcsönhatások (kémiai szerkezet)

Vegyérték szög $\rightarrow R_\theta = 1 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^{1/2} \cdot N^{1/2}$

Vegyérték szög
+ Rotációs energia $\rightarrow R_{\theta, \varphi} = 1 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2}$

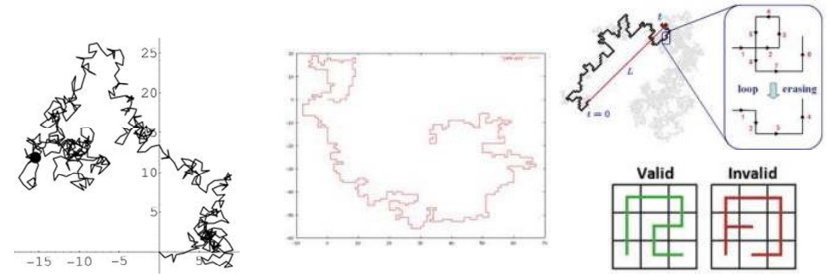
$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{U(\varphi)}{RT}} d\varphi$$



Ideális makromolekula

$$R_\Theta = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = C_\infty R_0 \quad \rightarrow \quad R_\Theta = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = a_s N_s^{1/2}$$

Karakterisztikus arány \rightarrow Perzisztencia hossz (következő előadás)

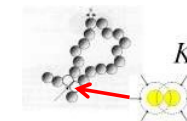


bolyongás
random walk (RW)

önelkerülő bolyongás
self avoiding walk (SAW)

$$R_\Theta = a_s N_s^{1/2}$$

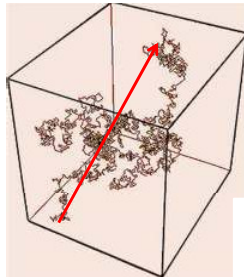
$$R_0 = a_s N_s^\nu \quad \nu = 0.588 \approx 3/5$$



Kizárt térfogat hatás!

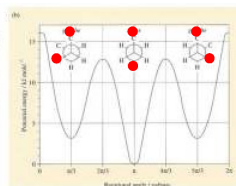
A **W termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapot**hoz tartozó **mikroállapotok** számát.

példa: **makroállapot:** láncvégtávolság
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g

$$S = k_B \ln W$$

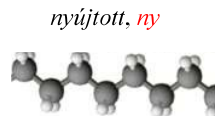


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$W_g = 3^{10000}$$

$$S_g = k_B T \ln(3^{10000})$$

$$S_g = 10^4 k_B T \ln 3$$



nyújtott, ny

$$N_{C-C} = 10^4$$

$$W_{ny} = 1$$

$$S_{ny} = k_B T \ln 1$$

$$S_{ny} = 0$$

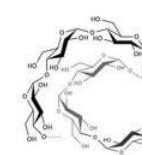
Térszerkezet és konformációss entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



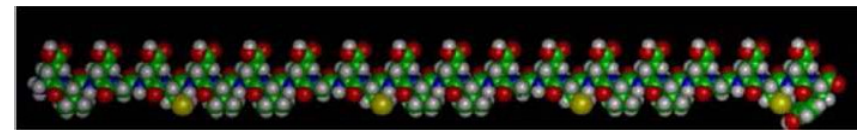
Statisztikus gombolyag

Nagy konformációs entrópia



Szabályos térszerkezet

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$W=1$$

$$S_{konf} = 0$$

Nyújtott lánc $\xrightarrow{\Delta S > 0}$ gombolyag
 Konfigurációs entrópia növekszik

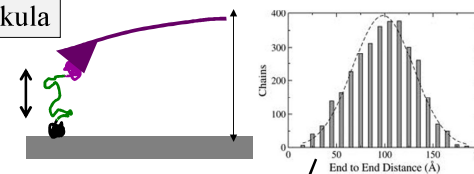
$$S = k_B \ln W$$



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

$$p(r) \propto W \quad \longrightarrow \quad s(r) = s^o + k_B \ln p(r)$$

Egyetlen ideális makromolekula



$$s(r) = s^o + k_B \ln p(r) \quad p(r) = \left(\frac{3}{2\pi R_\Theta^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3}{2R_\Theta^2} r^2 \right)$$

$$s_{\text{konfig}}(r) = \text{const.} - \frac{3k_B}{2R_\Theta^2} r^2$$

$$f_s = -T \left(\frac{\partial s}{\partial r} \right) \quad f_s = \frac{3k_B T}{R_\Theta^2} r \quad f_s = \frac{3k_B T}{R_\Theta} \left(\frac{r}{R_\Theta} \right)$$

Egyetlen ideális makromolekula deformációja követi a Hooke törvényt !

Hajlékonyláncú polimerek rendszereinek deformációja

$$\Delta s = s(r) - s(R_\Theta) = -\frac{3k_B}{2} \left(\frac{r}{R_\Theta} \right)^2 + \frac{3k_B}{2} \left(\frac{R_\Theta}{R_\Theta} \right)^2 = -\frac{3k_B}{2} (\lambda^2 - 1)$$

$$\Delta s = -\frac{3k_B}{2} (\lambda^2 - 1) \quad \Delta F = -T \Delta s = \frac{3k_B T}{2} (\lambda^2 - 1)$$

$$\nu \text{ számú lánc esetén: } \Delta F = -T \Delta s = \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

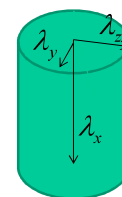


$$V(\lambda_x) = V_o$$

constant

$$\frac{L_x}{L_{o,x}} \cdot \frac{L_y}{L_{o,y}} \cdot \frac{L_z}{L_{o,z}} = \frac{V(\lambda_x)}{V_o} = 1$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$$



$$a = \frac{1}{2} G (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_r^2 = 1 \quad \longrightarrow \quad \lambda_r^2 = \frac{1}{\lambda_x}$$

$$\Delta F_{\text{def}} = \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + 2\lambda_r^2 - 3)$$

$$\Delta F_{\text{def}} = \frac{1}{2} \nu k_B T \left(\lambda_x^2 + \frac{2}{\lambda_x} - 3 \right)$$

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{def}}}{\partial L} \right)_{V,T} = \frac{1}{L_o} \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{def}}}{\partial \lambda_x} \right) = \frac{1}{L_o} \nu k_B T \left(\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right)$$

$$L = L_o \lambda_x$$

Kontinuum mechanikai modell

Rugalmasan tárolt energiasűrűség

$$a = \frac{1}{2} G (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$$

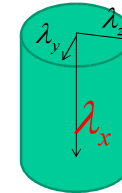
$$a = \frac{1}{2} G (\lambda_x^2 + 2\lambda_r^2 - 3)$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_r^2 = 1$$

$$a = \frac{1}{2} G (\lambda_x^2 + 2\lambda_x^{-1} - 3)$$

$$\lambda_r^2 = \lambda_x^{-1}$$

$$\sigma_n = \left(\frac{\partial a}{\partial \lambda_x} \right)_{V'} = G (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$



$$\lambda_y = \lambda_z = \lambda_r$$

Molekuláris modell

$$\sigma_n = \nu^* RT (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

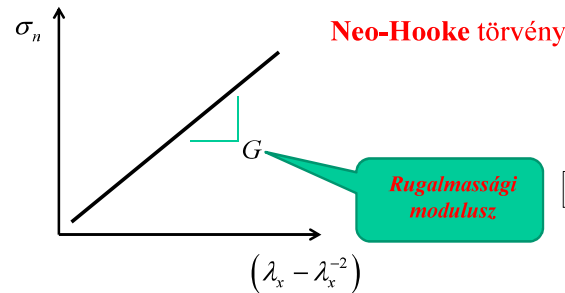
$$f = \frac{\nu k_B T}{L_0} (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_0} \rightarrow \sigma_o = \frac{f}{A_s} = \frac{\nu k_B T}{A_s L_0} (\lambda_x - \lambda_x^{-2}) = \nu^* RT (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

$$V_d$$

$$\nu^* = \frac{\nu}{V_d N_{Av}}$$

$$\sigma_n = G (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$



Rugalmassági modulusz

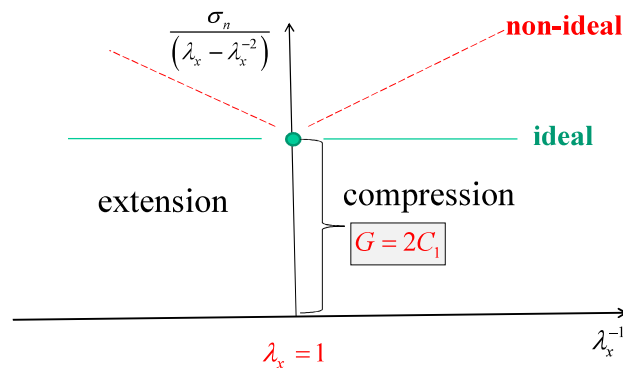
$$G = \nu^* RT$$

$$G \approx 3E !$$

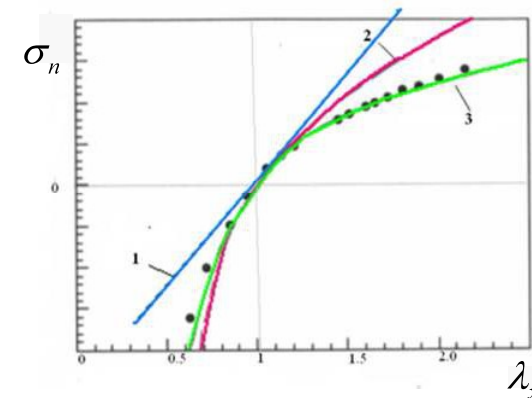
Mooney-Rivlin reprezentáció

Ideal case: $\sigma_n = G (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$

$$\frac{\sigma_n}{(\lambda_x - \lambda_x^{-2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}$$

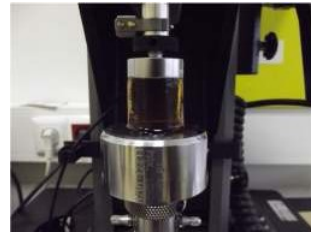
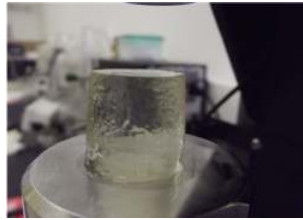


C_2
Measure of non-ideal behaviour



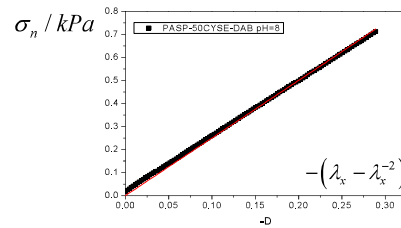
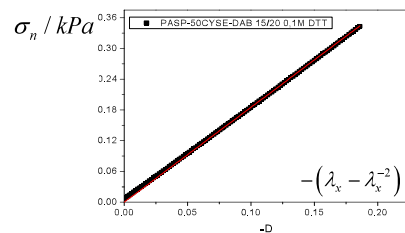
Predictions for Hooke's law(blue line), neo-Hookean solid (red line) and Mooney–Rivlin solid models(green line).

Swollen gels obey the **neo-Hookean** mechanical behaviour



Ideal case:

$$\sigma_n = G(\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

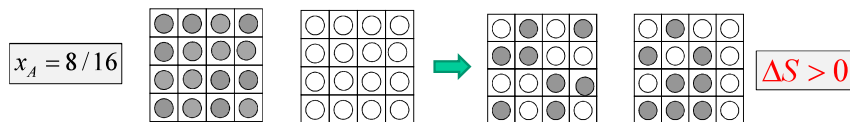


A **W** termodinamikai valószínűség megadja az adott makróállapothoz tartozó mikroállapotok számát.

1. példa:

makróállapot: koncentráció
mikróállapot: lehetséges

$$W = \frac{16!}{8!8!} = 12870$$



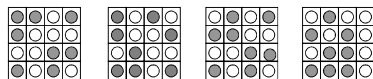
$$S = k_B \ln W$$

$$W_A = 1, S_A = 0$$

$$W_B = 1, S_B = 0$$

$$W_{A,B} = 12870, S_{A,B} = k_B T \ln(12870)$$

$$W_{A,B} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = \frac{16!}{8!8!} = 12870$$



Négy különböző mikroállapot a lehetséges 12870 számából.

MAKROMOLEKULÁK OLDATAI

ELEGYEDÉS HAJTÓEREJE

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

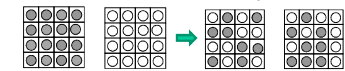
$$\Delta_e G < 0$$

elegyedési hő

elegyedési entrópia

endoterm $\Delta_e H > 0$ atermikus $\Delta_e H = 0$ exoterm $\Delta_e H < 0$

Molekuláris rendezettség változása

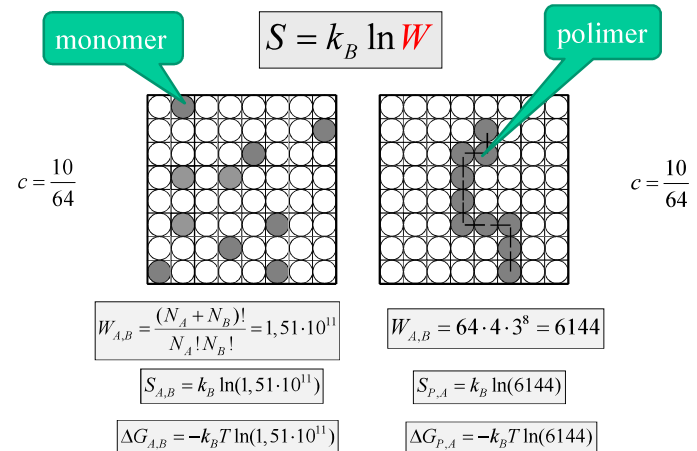


$$\Delta_e S > 0$$

Miért oldódnak jobban a kismolekulájú anyagok?

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

Atermikus eset: $\Delta_e G \approx -T \Delta_e S$

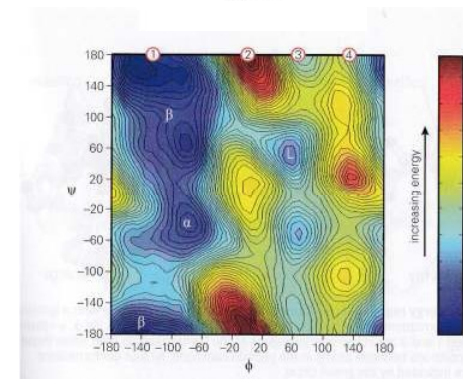
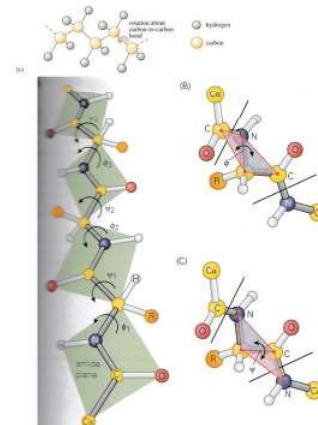
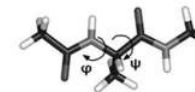
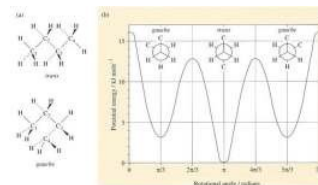


Nagyobb termodinamikai hajtóerő!

Kisebb termodinamikai hajtóerő!

Rendezett szerkezetek

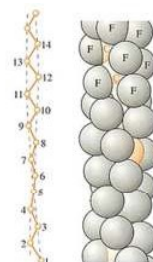
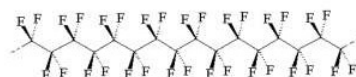
Ramachandram diagram



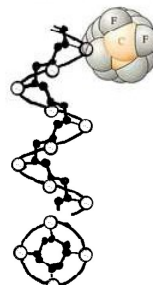
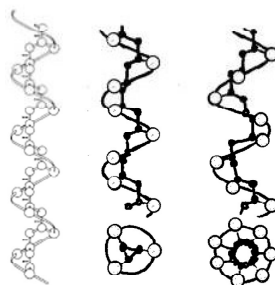
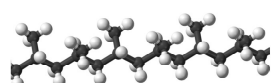
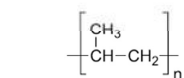
alanin dipeptid

Rendezett szerkezetek

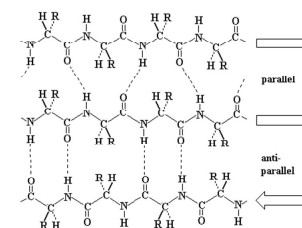
Teflon hélix



Izotaktikus szerkezetek hélicei



Rendezett szerkezetek



parallel

anti-parallel

