



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

2017 október 24.

Áttekintés

Témakörök:

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

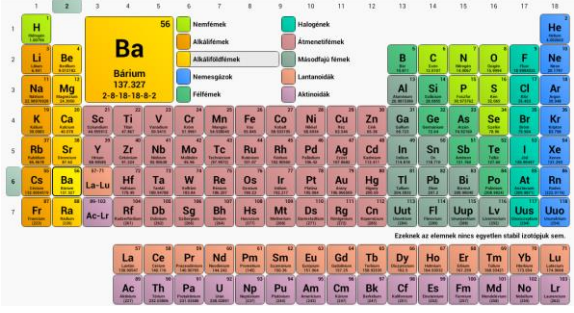
Várható kollokviumi tétel:

Hogyan értelmezhető 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.

Alapvető kölcsönhatások a fizikában

Kölcsönhatás	Mire hat?	Hatótávolság	Relatív erősség
Gravitáció	minden részecske	végtelen ($\sim 1/r^2$)	10^{-40}
Elektromágneses	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

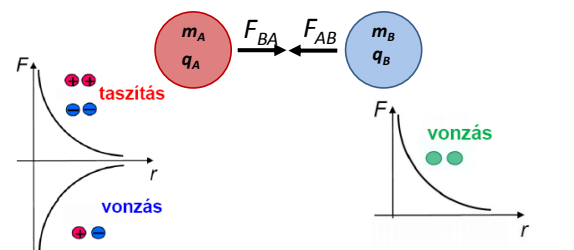
$$F_C = k \cdot \frac{q_A \cdot q_B}{r^2}$$

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

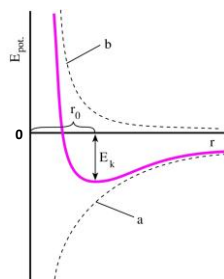
Gravitáció

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

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

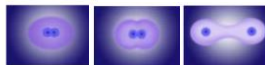


Atomi kölcsönhatások általános leírása



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

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



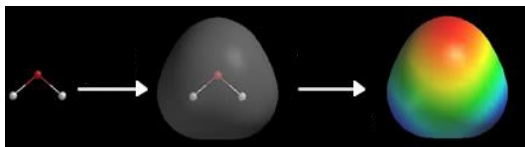
II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

Elektronegativitás fogalma

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

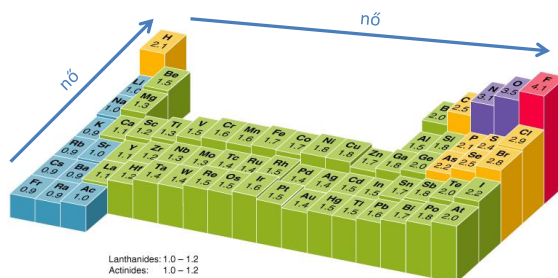
Egysége önkényes (Pauling, Mulliken, Sanderson és más skálák)

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



II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

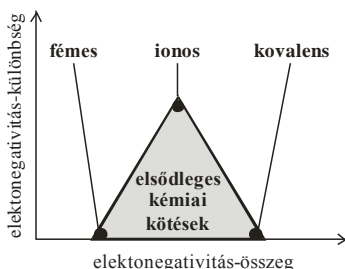
Elektronegativitás L. Pauling szerint (relatív egységekben)



II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

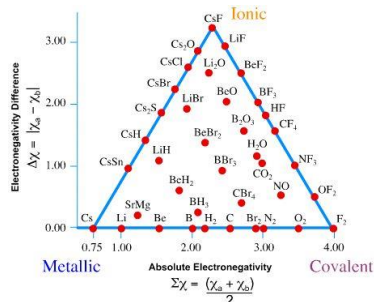
Elektronegativitás különbség:

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



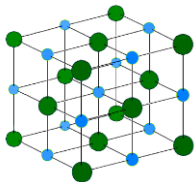
II. Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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



II./a Ionos kötés

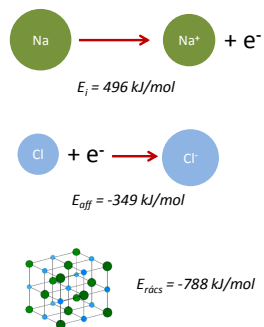
- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erők
- Heteropoláris kötések „határesetek”
- Nagy EN különbségű atomok között (pl. NaCl , $\Delta EN = 3,0 - 0,9 = 2,1$)
- Általában sokatomos kristályok, de értelmezhető két atomra is
- Hosszú hatótávú kh., de ez a közegtől is függ (lsd. hidratáció)
- Erős kölcsönhatás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



Ionrács: a pozitív és negatív ionok kristályos rendben helyezkednek el sztöchiometriai 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 erő
- Permanens dipólus jellegű töltéeloszlás
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Gyenge kölcsönhatás ($E_k = 0,003-0,02 \text{ eV}$)
- A dipólusok közti vonzás és tasztítás:

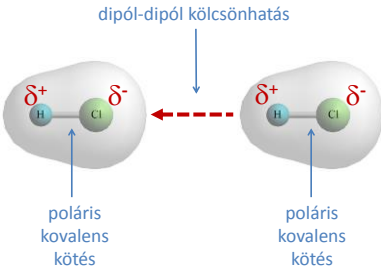
$$E_{\text{vonzó}} = p \cdot E$$

p : dipólusmomentum
 E : környező partnerek által keltett elektromos térerősség

$E_{\text{tasztító}}$: partnerek elektronfelhőjének tasztítása

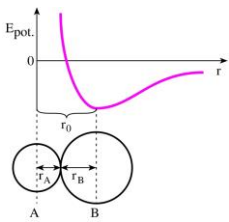
II./b Dipól-dipól kölcsönhatás

Példa:



III. Van der Waals-kölcsönhatások

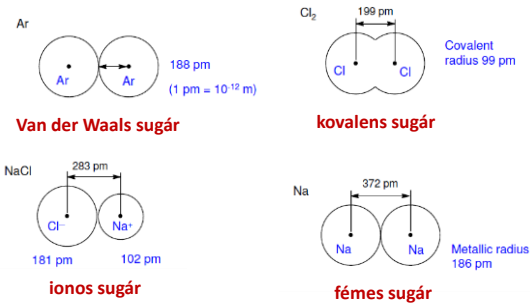
- Apoláris molekulákban/molekularészekben időlegesen kialakuló dipólus egy másik apoláris molekulában **dipólust indukál**
- Közöttük vonzó (diszperziós, vagy London-féle) erők lépnek fel
- Inter/intramolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge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



r_0 : kötéshossz

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

Atomi méretek fogalma

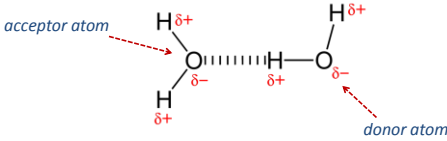


Elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló kötések

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

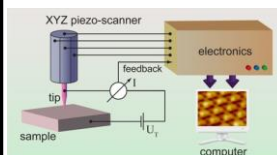


V. Hidrofób kölcsönhatás



- 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 (Isd. termodinamika 2. főtétele)
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge kölcsönhatás

Pásztázó próbamikroszkópiák (Scanning Probe Microscopy, SPM)

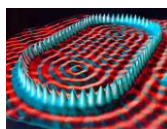


Változatos szerkezetvizsgáló eljárások, melyek egy vékony szonda és valamely felület között létrejövő atomi szintű kölcsönhatások detektálásán alapulnak.

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

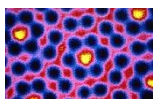
Nem diffrakció-limitált módszerek.

Akár pm-es pásztázási pontosság is elérhető.

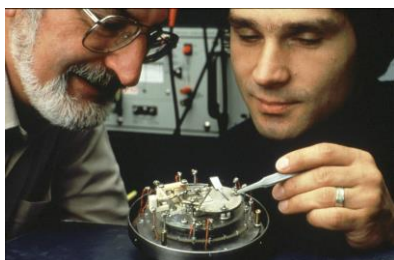
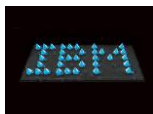


Vasatomok rézen, STM kép

Scanning Tunneling Microscope (STM) 1981 Pásztázó alagút-mikroszkóp

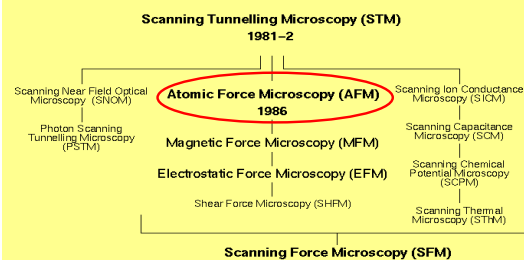


Atomok egy szilíciumlapkán

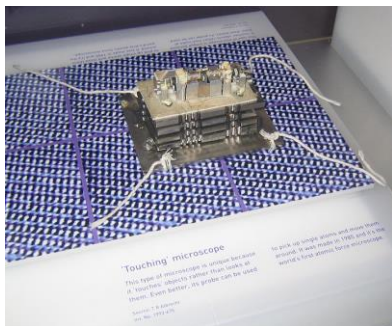


Heinrich ROHRER és Gerd BINNING
Nobel díj: 1986

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.

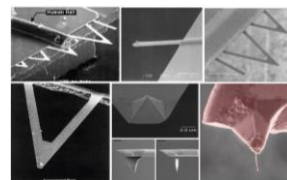
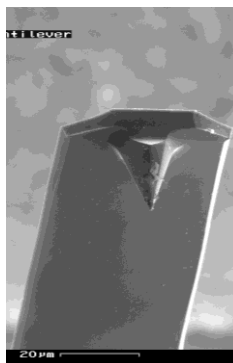
Anyaga: átl. szilícium-nitrid

Általában fémbevonat (Au, Cu, Ni...)

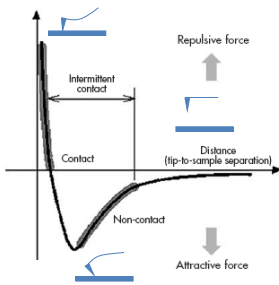
Tűhegy sugara: 0.1 nm – 100 μm

Rugóállandó: k -0.1-10 N/m

f_0 -50-500 kHz



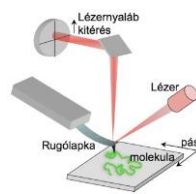
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



Atomi kölcsönhatások a tűhegy és a minta között:

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

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

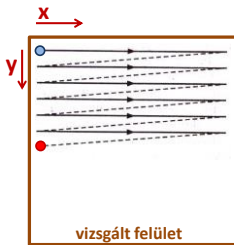


- A szonda egy rugalmas, mikroszkópikus méretű laprugóra szerkesztett parányi **tű**.
- A tűhegy atomjai és a minta felületének atomjai között taszító-vonzó **kölcsönhatások** a rugólapka elhajlását okozzák.
- X-Y irányban vonalanként **pásztázzuk** a felületet.
- Vertikális **felbontóképesség akár 10 pm**, a horizontális ennél rosszabb.

- **Levegőben és folyadékokban** (fiziológiai közeg) is működőképes
- Szinte mindenféle felületen alkalmazhatók.
- **nm- μ m** nagyságú objektumok szkennelhetők.
- **Natív minták vizsgálhatóak**: nem kíván fixálást, festést vagy jelölést.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Pásztázási mintázat:

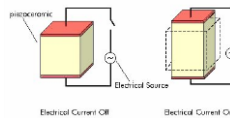


- **pásztázás kezdőpontja**
- **szonda aktuális pozíciója**

Pásztázás alapja:

Inverz piezoelektromos hatás: Bizonyos anyagokban (pl. kvarc kristály) feszültség hatására deformáció jelentkezik ($\sim 1\text{nm}$ hosszváltozás/Volt).

A mintaasztal x-y irányba mozdítható hozzátartozó feszültségvezérelt piezoelektromos kristályok segítségével.

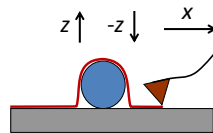


(Bővebben: Ultrahang ea., 2. félév)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Kontakt mód: (Contact mode)

- A tű folyamatosan kapcsolatban van a felszínnel, vonalról vonalra pásztázza azt.
- 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.

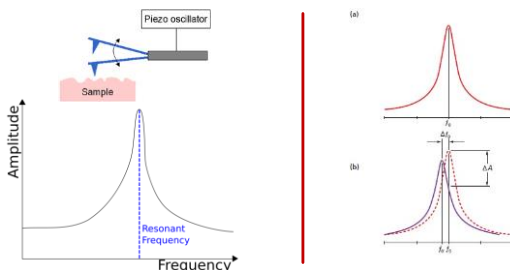


Hátrány: jelentős perturbáció lehet vertikális és horizontális irányban.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

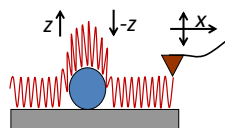
Rezonancia: kényszerrezgés, $f \approx f_0$, nagy amplitúdók



Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

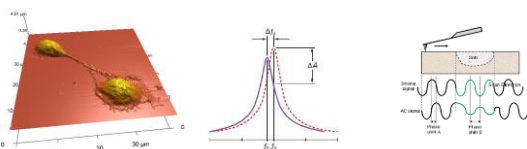
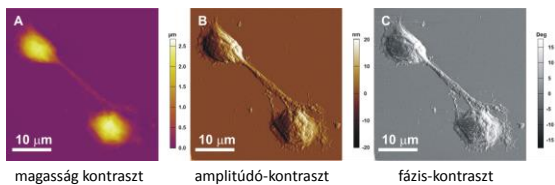
Oscilláló mód: (Tapping mode, Non-contact mode)

- A **tűt** a rezonanciafrekvenciájához közeli frekvencián **rezgetjük**.
- Vonalanként pásztázzuk a felszínt.
- 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

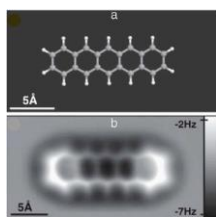


Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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

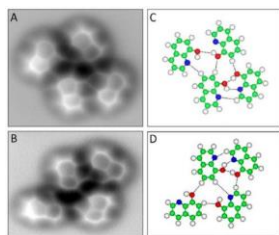
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



Pentacén molekula
AFM képe

Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)

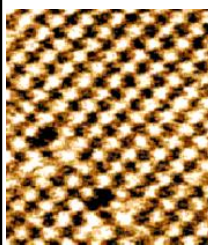


Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin
molekulák között (AFM felvétel)

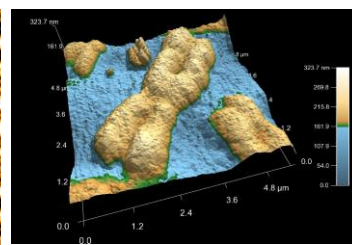
Science 26, 611–614 (2013)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



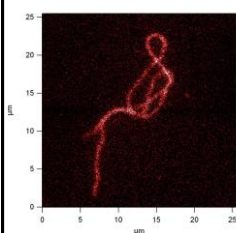
NaCl kristály AFM képe



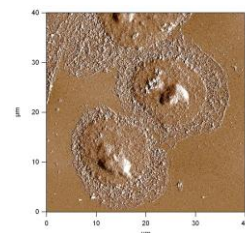
Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



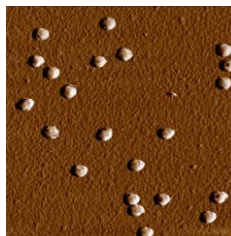
Egyedi aktinpolimer AFM képe



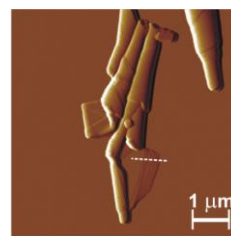
HeLa sejtek AFM képe

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



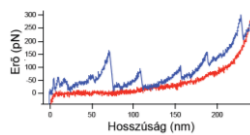
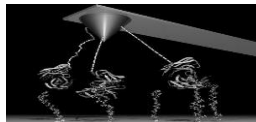
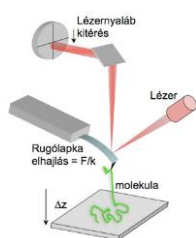
T7 bakteriofágok AFM képe



Többrétegű foszfolipid membrán tekercsek

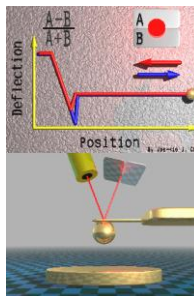
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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:



Hooke törvény: A rugólapka elhajlása (Δx) arányos az erővel (F):
(Rezonancia gyak.)

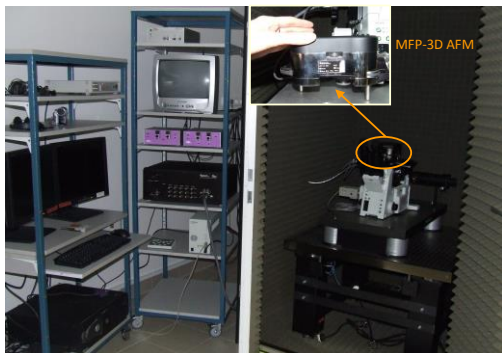
$$F = k \cdot \Delta x$$

k : rugóállandó

Átszűrési, szakítási, domén-kitekeredési és más erők, viszkózus 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