

Atomi és molekuláris kölcsönhatások

Alkalmazási terület: atomi erőmikroszkópia

Feller Tímea

Nanobiotechnológia és Molekuláris Biofizika Munkacsoport

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet

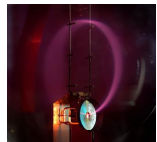
feller.timea@med.semmelweis-univ.hu

2019.10.22.

Elektron: részecske vagy hullám? (ismétlés)

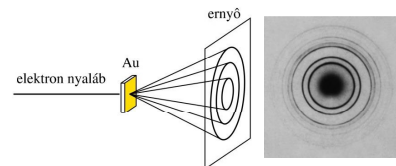
Helmholtz, Crookes
a katódsugár negatív töltésekkel
ellátott energiaáram

J. J. Thomson (Nobel díj 1906)
katódsugár mágneses térben elhajlik;
körpálya sugarából tömeg-töltés arány



Wiedemann, Hertz
hullám

C. J. Davisson, G. P. Thomson
(Nobel díj 1937)
interferencia elektronokkal fémhártyán



de Broglie
hullám-részecske kettősség

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Témakörök:

- az elektron jellemzése állapotfüggvénnyel, elektronpályák
- alapvető kölcsönhatások
- atomi és molekuláris kölcsönhatások
- pásztázó próbamikroszkópiák
- atomi erő mikroszkópia
 - kontakt mód
 - oszcilláló mód
 - erőspektroszkópia

Segítség az alábbi kollokviumi tételek megértéséhez és megtanulásához:

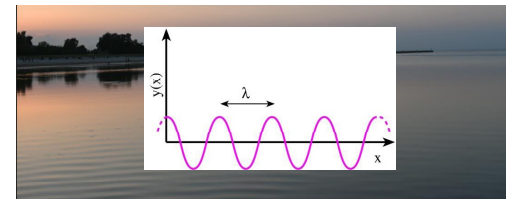
8. A modern kvantumfizika alapjai (állapotfüggvény). Milyen törvényszerűségek írják le a szabad és a kötött elektron viselkedését?

9. Hogyan értelmezhetők általánosan az atomok közötti kölcsönhatások, kötéstípusok? Mit tud az atomerő-mikroszkópiáról?

Tankönyvi részek: I/2, VIII/4.2.1., X/2

Kapcsolódó gyakorlat: Rezonancia

Elektron: hullám és részecske kettősség



$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

-Nagy tömeg: elhanyagolhatóan kicsi hullámhossz

$$\text{-elektronnál: } \lambda_e = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot v}$$

-Ha λ -t ismerem, ismerem az impulzusát is (ilyenkor hullám), DE nem tudom a helyét

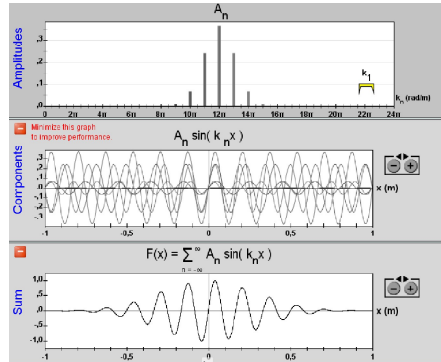
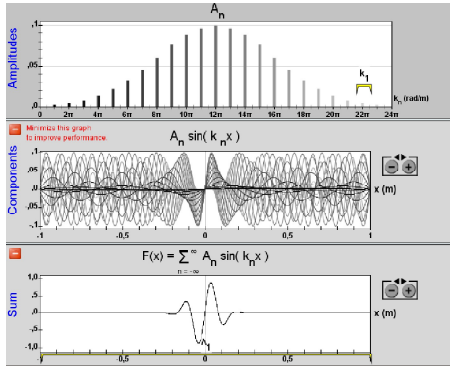
-Ha helyét ismerem, nem tudom impulzusát és λ -t

Hely és impulzus együttes ismerete? Lásd hanghullámok

Elektron: hullám és részecske kettősség

több hullámhossz összege
kisebb térrészben
impulzus és λ bizonytalan, de
hely biztosabb

kevesebb hullámhossz összege
nagyobb térrészben
impulzus és λ biztosabb, de hely
bizonytalan



Hullámcsomag

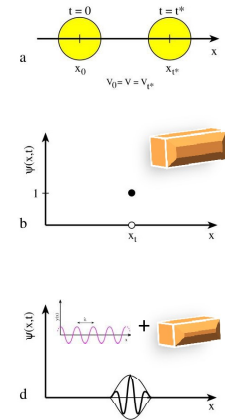
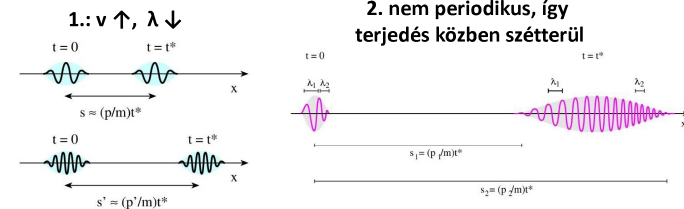
- több hullámhossz összege: kisebb térrészben
impulzus és λ bizonytalan, de hely biztosabb
- kevesebb hullámhossz összege: nagyobb térrészben
impulzus és λ biztosabb, de hely bizonytalan

Matematikai leírása: Schrödinger egyenlet

$\Psi(x,t)$ függvény: hely és idő -> sebességről is informál

- elektron helye: ahol $\Psi(x,t)$ függvény van (értéke nem nulla)
- elektron sebessége: függvény „alakja”

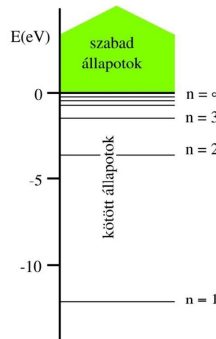
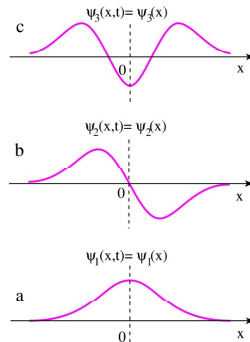
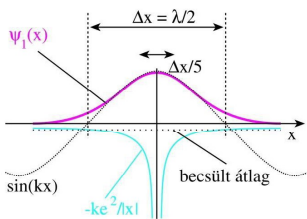
Terjedés közben:



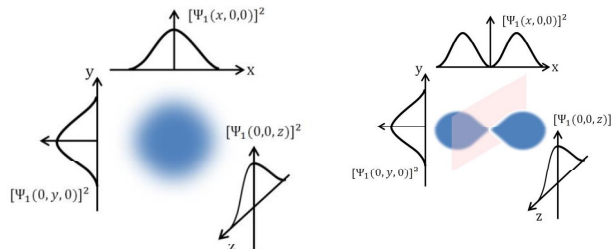
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Kötött állapotú elektron: álló hullám

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{h^2 \cdot n^2}{\Delta x^2 \cdot 8 \cdot m} - \frac{2 \cdot k \cdot e^2}{\Delta x}$$



- Atommag erőtere az elektron állapotfüggvényét a saját irányába tereli: $E_{pot}, \Delta x \downarrow$
- elektron szétterülése is érvényes: $\Delta x \uparrow$
- Stacionárius hullámok kialakulása Δx térrészben



Kötött állapotú elektron: atompályák

kvantumszám	lehetséges értékei	Mit jellemez?	Mit ad meg?
fő	$n=1,2,3...7$	elektronhéj	energiaszint
mellék	$l=0,1,2,...(n-1)$ or: s, p, d, f	alhéj	impulzusmomentum (perdület) nagysága
mágneses	$m_l=-l,...,0,...,+l$	orbitál (elektronpálya) az alhéjon	impulzusmomentum (perdület) iránya
spin	$m_s=\pm 1/2$	elektron <u>saját</u> perdületét (spinjét)	spin iránya (nagysága konstans)

$$|\vec{L}| = L = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad (l=0, 1, 2, \dots, n-1, \text{ mellékkvantumszám})$$

$$L \cos \theta = L_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \quad (m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \text{ mágneses kvantumszám})$$

Összefoglalás

- Elektron: hullám ÉS részecske: hullámcsomagként jellemezhető, melyben a hullámhossz (és impulzus) bizonytalansága és a hely bizonytalansága együttesen nem lehet kisebb egy adott értéknél.
- $\Psi(x,t)$ állapotfüggvénnyel jellemezhető:
 - elektron helye: ahol a függvény értéke nem 0,
 - impulzusa: $p=h/\lambda$, ahol a hullámhosszat a függvény alakja határozza meg
- $\Psi(x,t)$ a hullámhossz bizonytalansága miatt terjedés közben szétterül
- Kötött állapotban az atommag erőtere az elektron hullámfüggvényét a saját irányába tereli (Δx távolságra korlátozza a szétterülést)
- Ilyenkor az atommag körül stacionárius (álló) hullámok alakulnak ki: atompályák

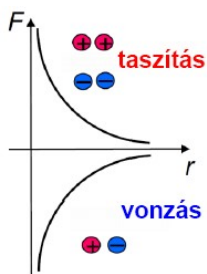
Atompályák és a periódusos rendszer

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn								

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Kölcsönhatás típusok 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}

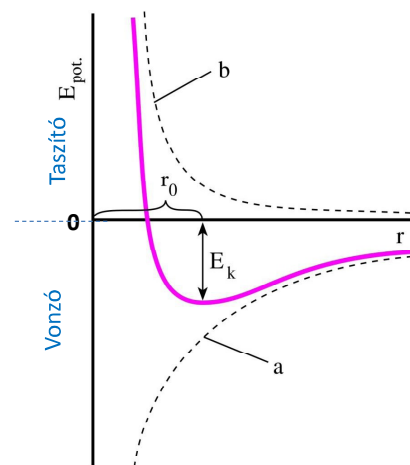


Coulomb kölcsönhatás

$$F_C = k \cdot \frac{q_A \cdot q_B}{r^2} \quad E_{pot} = W = F \cdot s = k \cdot \frac{q_A \cdot q_B}{r}$$

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

Atomi kölcsönhatások



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

$$n < m$$

A és B: kölcsönhatásokra jellemző állandók

r: atomok távolsága

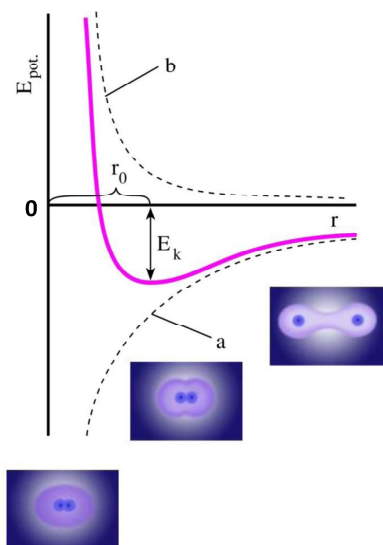
r_0 : kötéstávolság

E_k : kötési energia

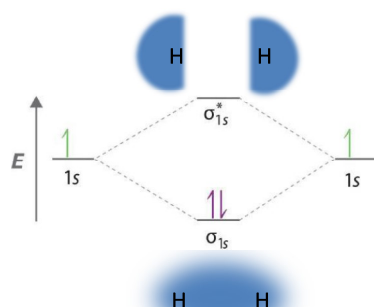
Kötéstípusok

- | | |
|-------------------|--------------------|
| Erős, elsődleges: | Gyenge, Másodlagos |
| • kovalens | • dipól-dipól |
| • ionos | • H-kötés |
| • fémes | • Van der Waals |
| | • Hidrofób |

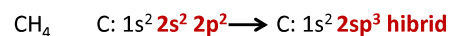
Kovalens kötés



Molekulapályák



Hibridpályák

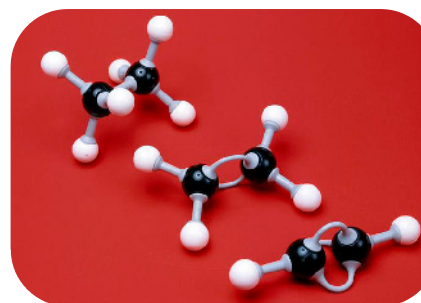


- Schrödinger egyenlet egyenértékű megoldása
- Csak ha pályák energiaszintje azonos
- vegyértékelektronok nem mindegyike kell részt vegyen

Kovalens kötés

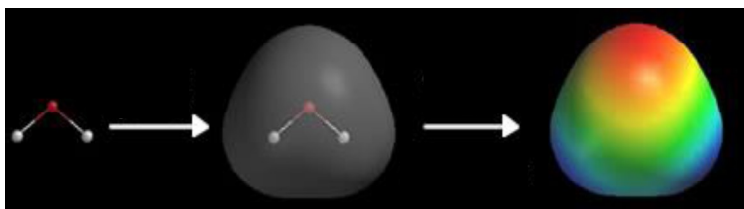
megosztott elektron (oktett szabály)

Erős kötés: $E_k > 1 \text{ eV}$ (jellemzően 200-5000 kJ/mol)
 (1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ = 96 kJ/mol ~ 100 kJ/mol)



	szén-szén kötéshossz	kötési energia
H ₃ C-CH ₃ etán	154 pm	-331 KJ·mol ⁻¹
H ₂ C=CH ₂ etén (etilén)	139,9 pm	-590 KJ·mol ⁻¹
HC≡CH etin (acetilén)	120,3 pm	-812 KJ·mol ⁻¹

Poláris kovalens kötés



Apoláris (homeopoláris)

(+) és (-) töltések súlypontja egybeesik
 kötőelektronok egyenletes eloszlása
 „tisztá kovalens”
 Pl.: CH₄, H₂, Cl₂, O₂,

Poláris (heteropoláris)

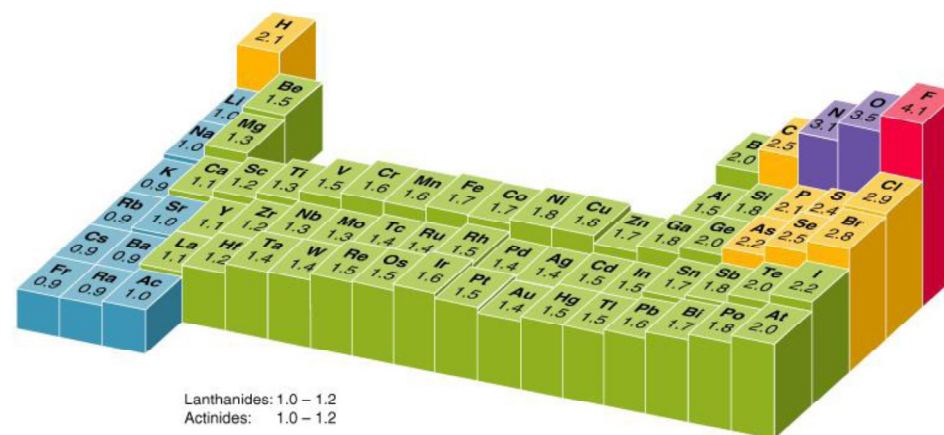
töltések súlypontja eltolódik
 polarizált elektronfelhő
 elektromos dipólus
 elektrosztatikus komponens megjelenik
 Pl.: HCl, HF, H₂O

Elektronegativitás fogalma

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

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

Elektronegativitás L. Pauling szerint (relatív egységekben)



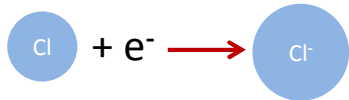
Ionos kötés

Példa:



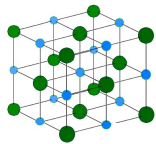
$$E_i = 496 \text{ kJ/mol}$$

Ionizációs energia: kationok létrehozásához (elektronok kiszakításához) befektetendő energia.



$$E_{\text{aff}} = -349 \text{ kJ/mol}$$

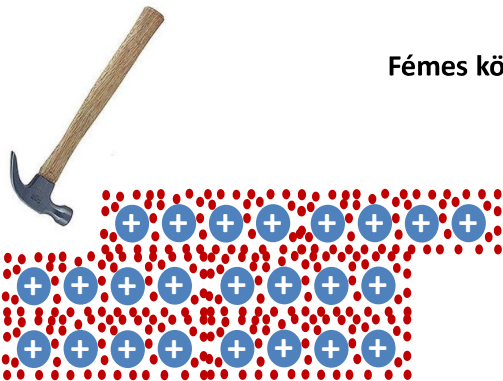
Elektronaffinitás: anionok képződése (elektronfelvétel) során történő energiaváltozás (néha felszabadulás).



$$E_{\text{rács}} = -788 \text{ kJ/mol}$$

Rácsenergia: az ellentétes töltésű ionok kristályrácsba rendeződésekor felszabaduló energia. (E_{pot} csökken)

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

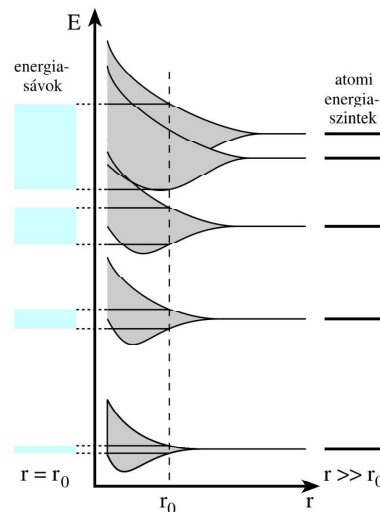


Fémrács: pozitív fémionok kristályos rendben, körülöttük közös pályát kialakító, delokalizált elektronrendszer.

Fizikai tulajdonságok:

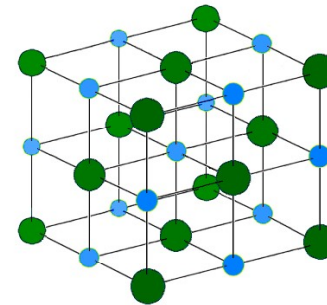
fémies szín
nyújthatóság, alakíthatóság
elektromos vezetés
hővezetés

Fémes kötés

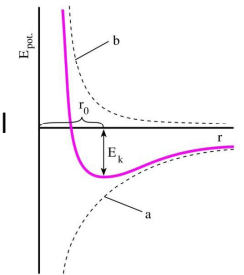


Ionos kötés

- (+) és (-) ponttöltések között Coulomb erő
- Poláris 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.



Fémes kötés

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

1																	2	
H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	4											5	6	7	8	9	10	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
11	12											13	14	15	16	17	18	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn									

■ hidrogén

■ alkálifémék

■ álföldfémék

■ átmeneti fémék

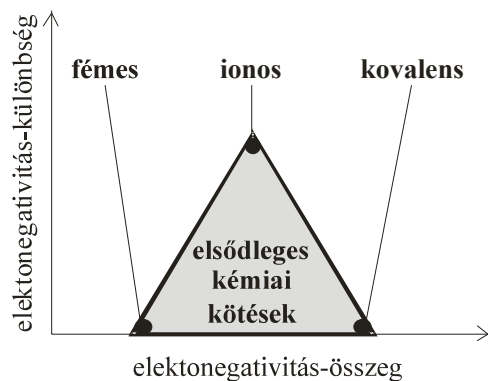
■ fémek

□ nemfémek

■ nemesgázok

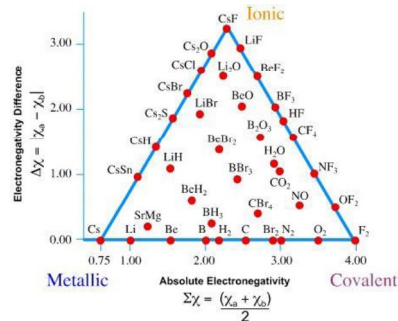
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Kovalens, ionos vagy fémes kötés?



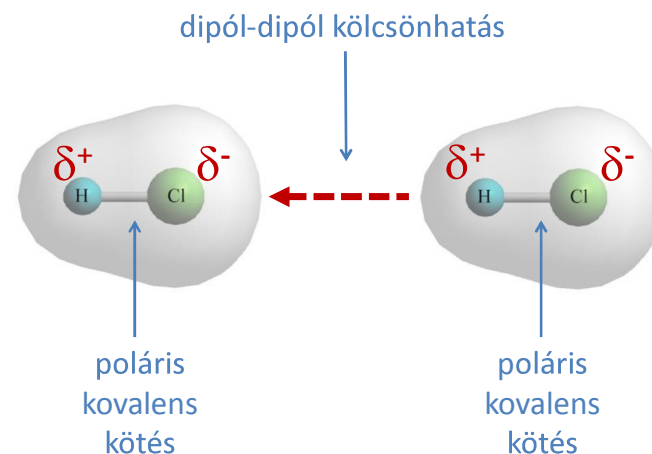
Elektromegativitás különbség:

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



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

Dipól-dipól kölcsönhatás



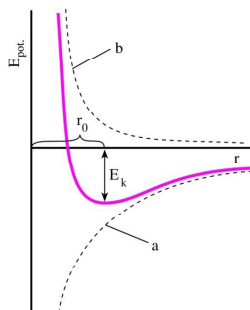
Dipól-dipól kölcsönhatás

- (+) és (-) atomcsoportok/molekularészek között Coulomb erők
- Permanens dipólus jellegű töltéeloszlás
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Gyenge kölcsönhatás ($E_k = 0,003-0,02$ eV)
- A dipólusok közti vonzás és taszítás:

$$E_{\text{vonzó}} = p \cdot E$$

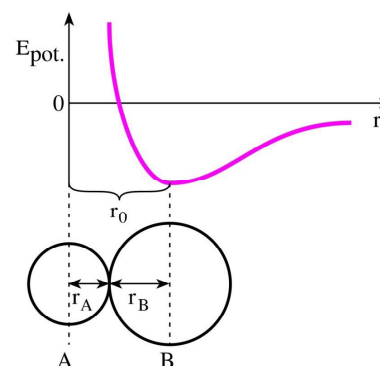
p : dipólusmomentum
 E : környező partnerek által keltett elektromos térerősség

$E_{\text{taszító}}$: partnerek elektronfelhőjének taszítása



Van der Waals-kölcsönhatások

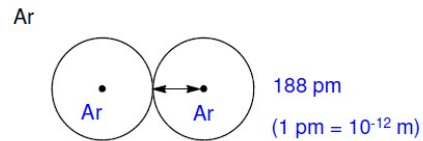
- Apoláris** molekulákban/molekularészekben időlegesen kialakuló dipólus egy másik apoláris molekulában **dipólust indukál**
- Közöttük vonzó (diszperziós, vagy London-féle) erők lépnek fel
- Inter/intramolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Gyenge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



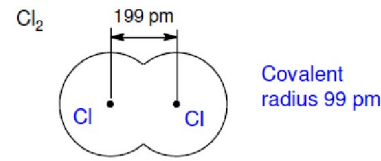
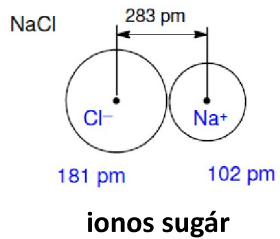
r_0 : kötéshossz

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

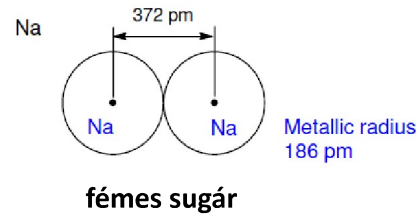
Atomi méretek fogalma



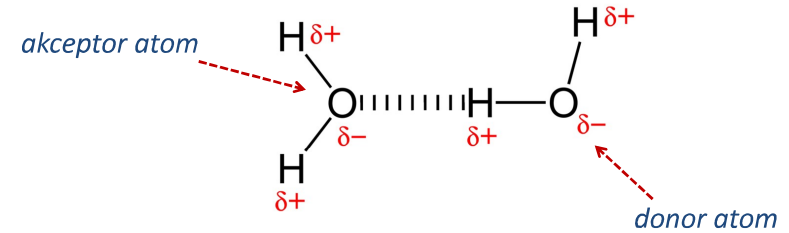
Van der Waals sugár



kovalens sugár



Hidrogénkötés



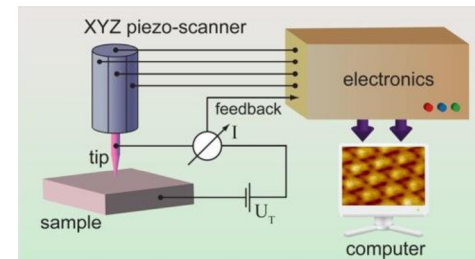
- Két nagy elektronegativitású atom között létrejövő H-híd
- Általában **F, N, O** atomok között
- Intermolekuláris / intramolekuláris kölcsönhatás
- Kötéstáv átl.: 0,23 – 0,35 nm
- A kötés térben irányított
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- Közepes erősségű kölcsönhatás ($E_k \sim 0,2$ eV)

Hidrofób kölcsönhatás



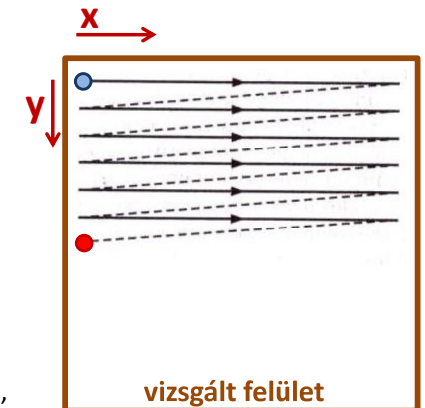
- Vizes közegben értelmezhető (pl. biológiai rendszerek)
- Hidrofób molekulák/molekularészek asszociációja → cél a víz kiszorítása
- Nem csak Van der Waals alapú
- Hajtóereje a apoláros rész–víz határfelület csökkentése
- Intra/intermolekuláris kölcsönhatás
- Nagy jelentőség biokémiai reakciókban, szerkezetstabilizálásban
- 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.

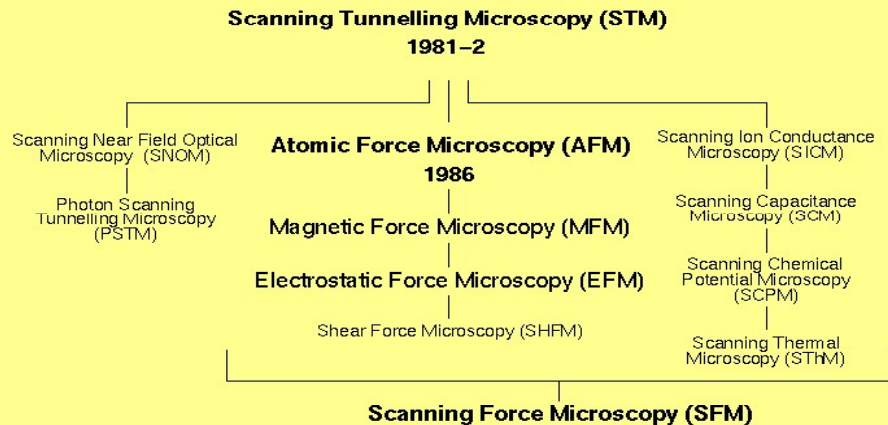
Pásztázási mintázat:



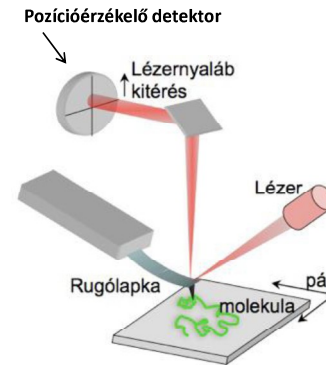
- ● pásztázás kezdőpontja
- ● szonda aktuális pozíciója

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

Scanning Probe Microscopy "Family Tree" (SPM)



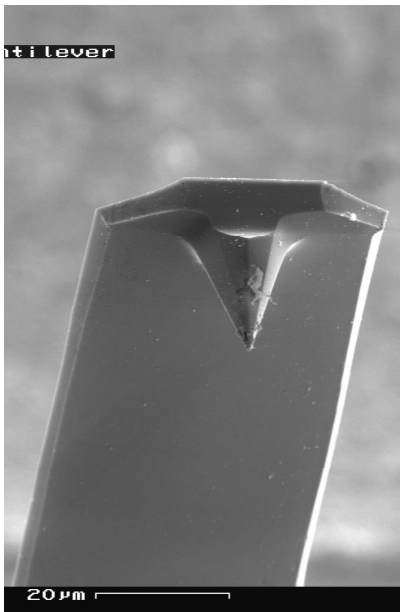
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia



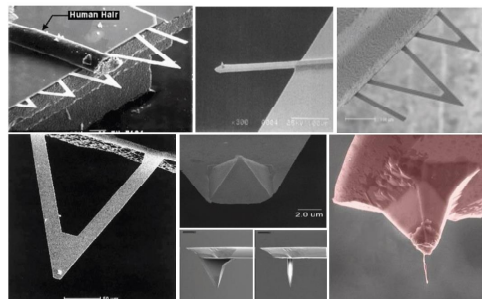
- A szonda egy rugalmas, mikroszkópikus méretű laprugóra szerkesztett parányi tű.
- A tűhegy atomjai és a minta felületének atomjai között taszító-vonzó **kölcsönhatások** a rugólapka elhajlását okozzák.
- Ezt az **elhajlást** a rugólapra fókuszált lézernyaláb eltérülését követve detektáljuk.
- X-Y irányban 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- μ m** nagyságú objektumok szkennelhetők.
- Natív minták vizsgálhatóak:** nem kíván fixálást, festést vagy jelölést.

Szonda: piciny tű



Egy kb. 100-500 μ m hosszú laprugóhoz (vagy rugólapkához) kapcsolva.
 Anyaga: ált. szilícium-nitrid
 Általában fémbevonat (Au, Cu, Ni...)
 Tűhegy sugara: 0.1 nm – 100 μ m
 Rugóállandó: $k \sim 0.1$ -10 N/m
 $f_0 \sim 50$ -500 kHz

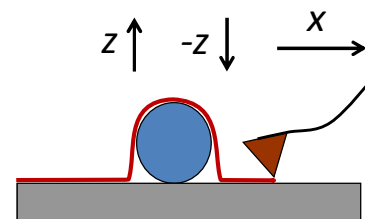


Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Kontakt mód:

A tű folyamatos 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.



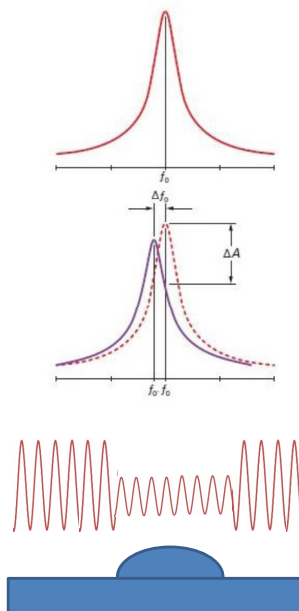
Hátrány: jelentős perturbáció lehet vertikális és horizontális irányban.

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

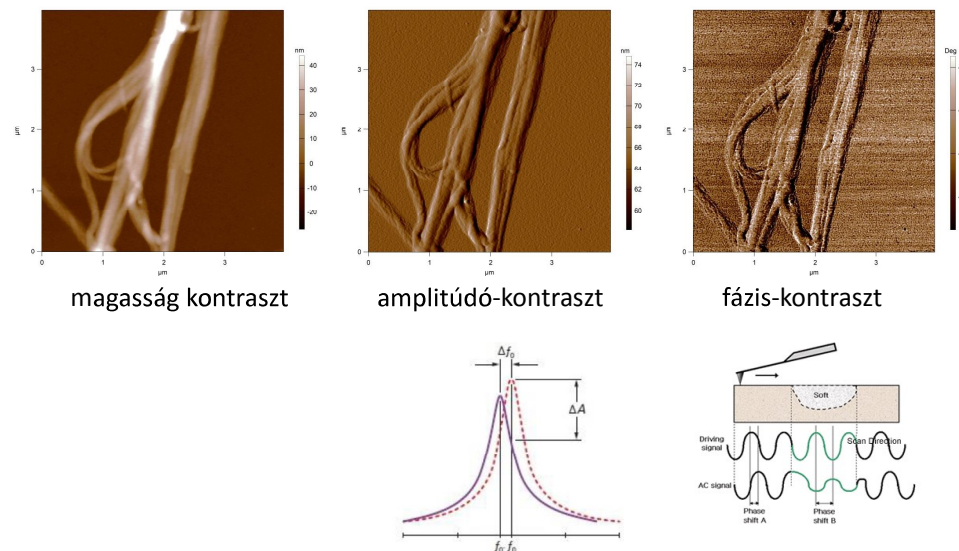
Oscilláló mód (Tapping mód, nemkontaktus mód)

A tű és a felszín között vonzó atomi kölcsönhatások hatnak (a tű **nem ér a felszínhez**)

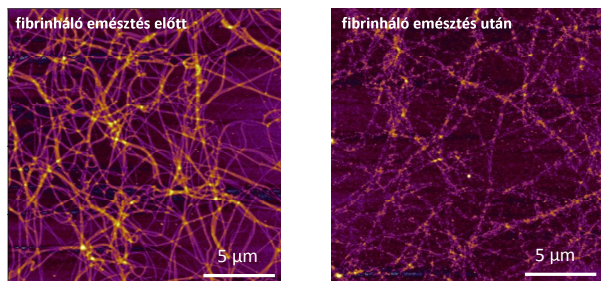
- A rugólapkát sajátfrekvencián oszcilláltatjuk
- A lapka **sajátfrekvenciája lecsökken** a felszínhez közeledve a vonzó kölcsönhatások következtében. A kényszerrezgés frekvenciája viszont marad a kiindulási értéken, így az **amplitúdó csökkenését** tapasztaljuk (lásd oldalsó ábrák)
- A rugólapkát a műszer egy beállított (csökkent) amplitúdó-értéken tartja. Ha felszínhez közeledik, amplitúdó tovább csökken ezért rugólapkát feljebb emeli. Ha felszíntől távolodik, amplitúdó nő így lejjebb ereszt a lapkát.



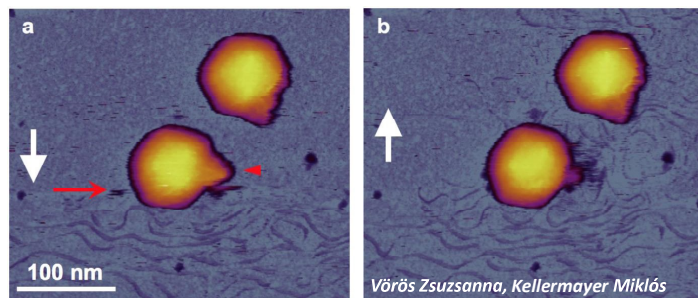
Atomi erő mikroszkópia, oszcilláló mód



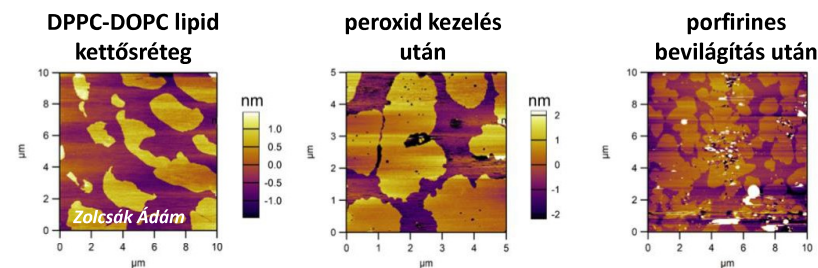
Biológiai folyamatok vizsgálata AFM-el



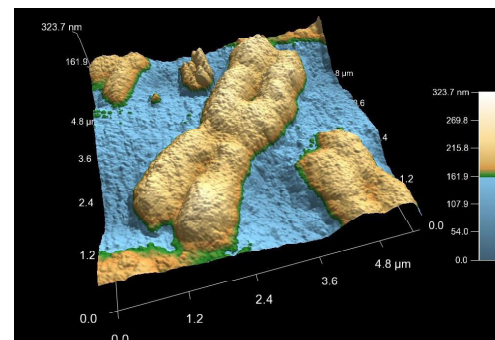
A T7 bakteriofág DNS kilöködésének in situ AFM vizsgálata



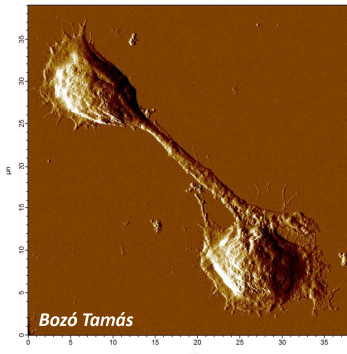
Atomi erő mikroszkópia



Humán metafázisos kromoszóma AFM képe

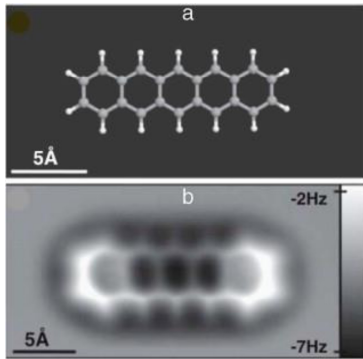


B-limfociták – köztük membrán nanocső



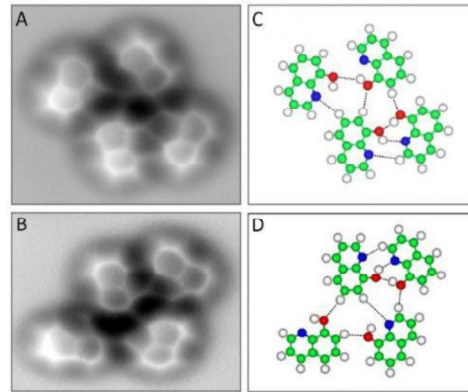
Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

Példák:



Pentacén molekula
AFM képe

Nature Chemistry 3, 273–278 (2011)

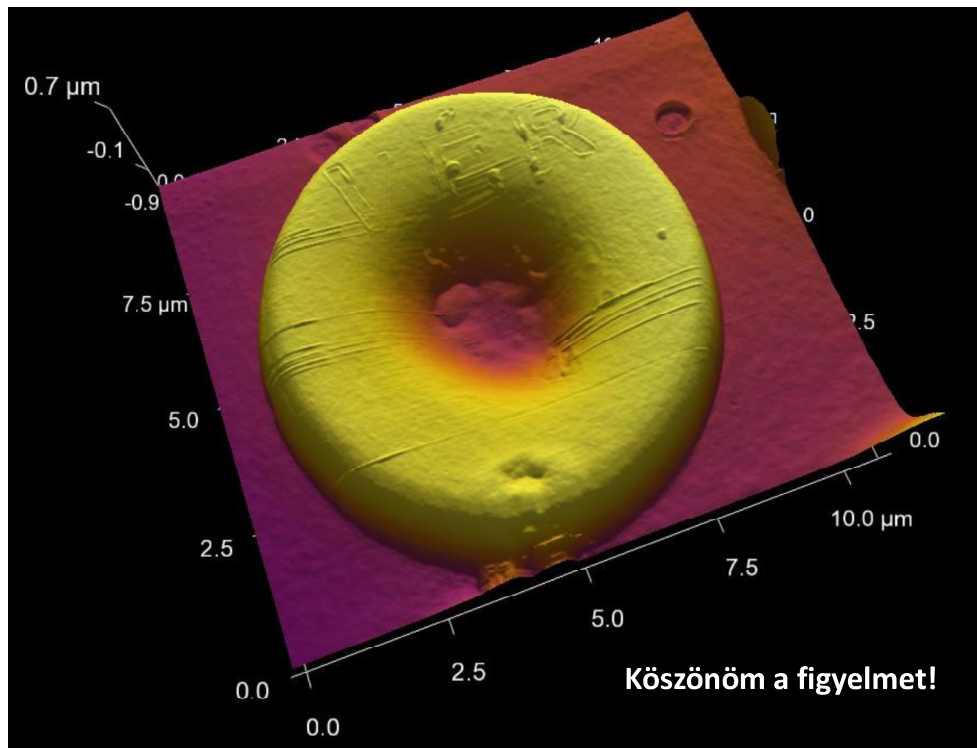
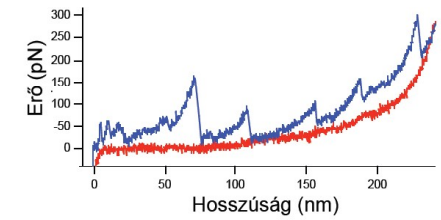
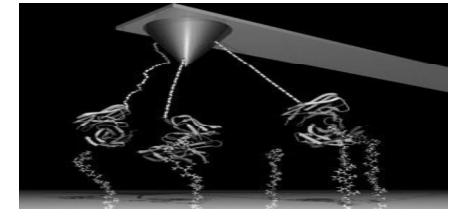
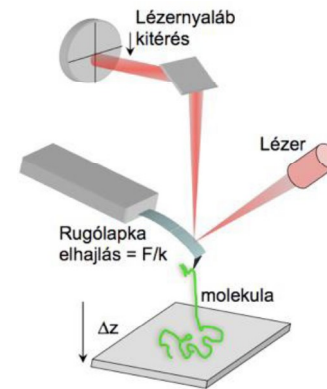


Hidrogénkötések 8-hidroxiquinolin
molekulák között (AFM felvétel)

Science 26, 611–614 (2013)

Atomic Force Microscopy (AFM), Atomi erő mikroszkópia

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



Köszönöm a figyelmet!