

Anyagszerkezet, anyaghullám, atomi illetve molekuláris kölcsönhatások.

Atomi erő mikroszkópia (AFM).

Kiss Balázs

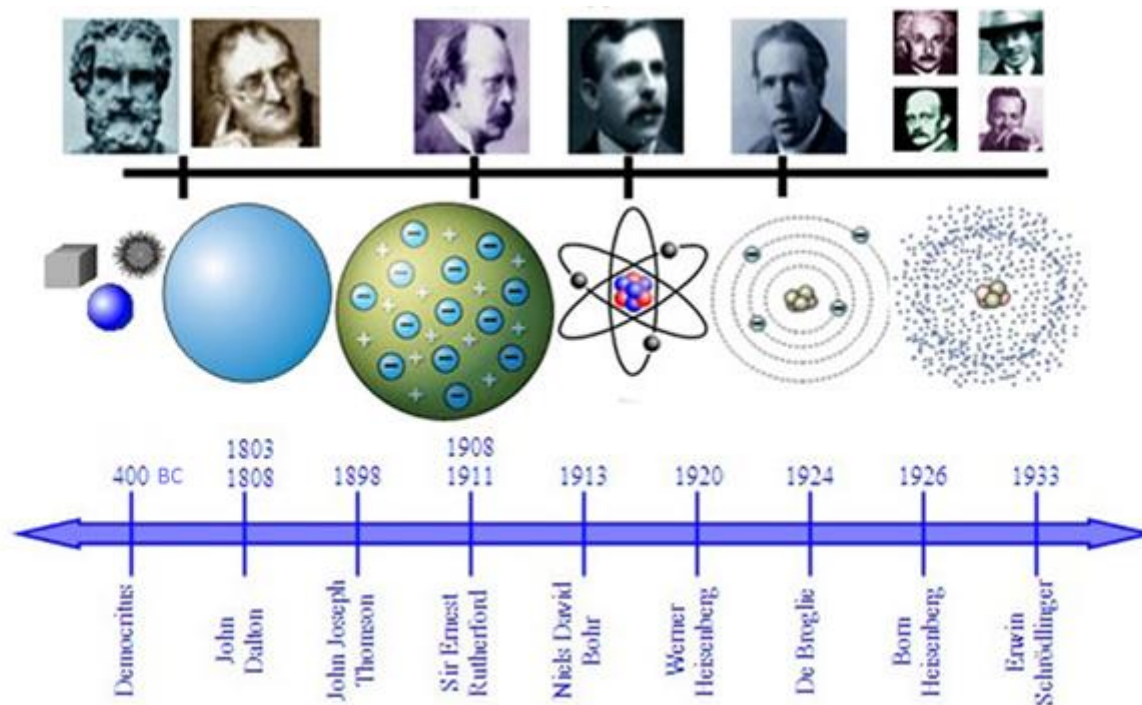
kissb3@gmail.com



**Myofilamentum Mechanobiofizika Laboratórium,
Semmelweis Egyetem,
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet.**

2021. Október 07.

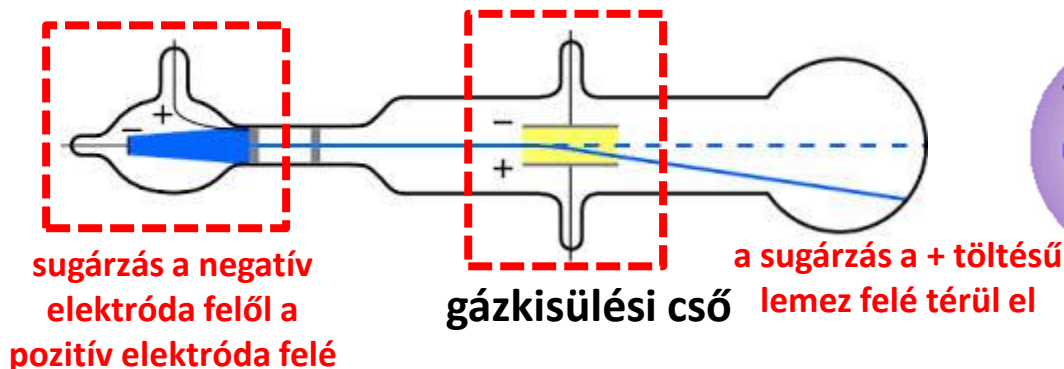
Atommodellek



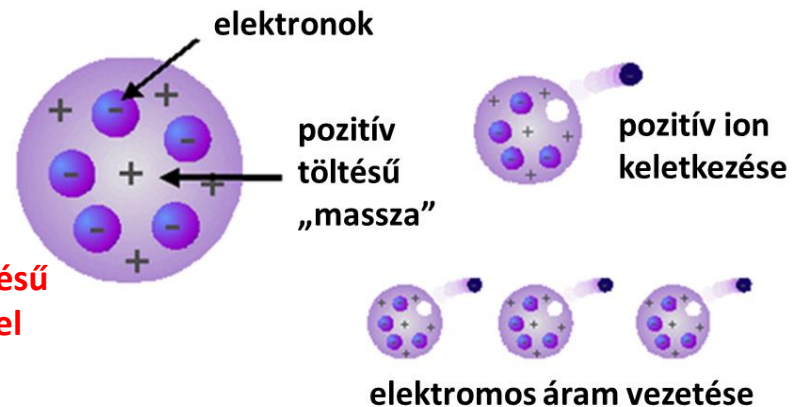
- **Démokritosz (i.e. 400 körül):** az anyag atomos szerkezetű
- **Dalton (1803): súlyviszony-törvény:** az elemek azonos atomokból épülnek fel
- **Thomson (1897):** elektron felfedezése (katódsugárzás); „mazsolás puding” modell
- **Rutherford (1909-1911):** atommag (nukleonok: p^+ és n_0) és elektronok
- **Bohr (1913):** diszkrét atomi energiaállapotok

Thomson és Rutherford

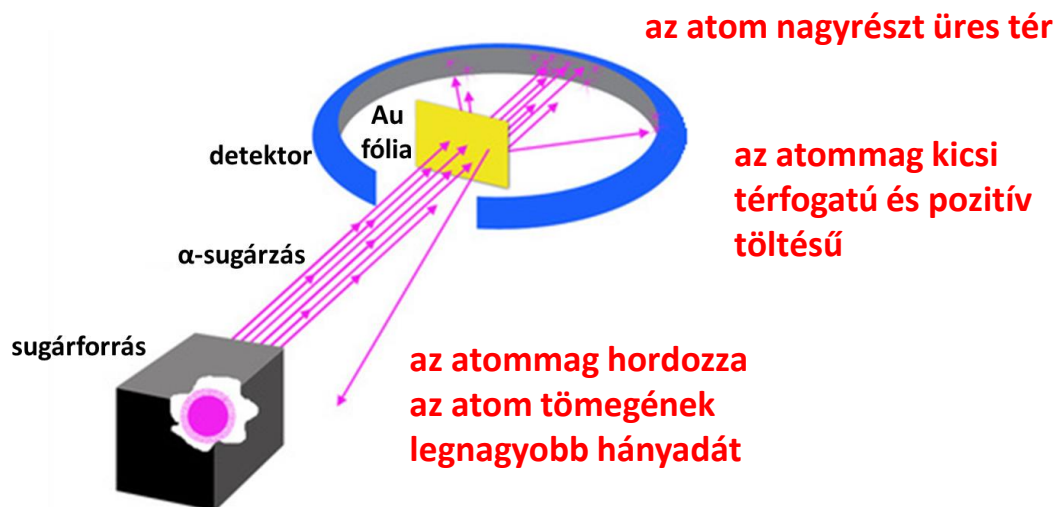
Thomson: katódsugárzás felfedezése



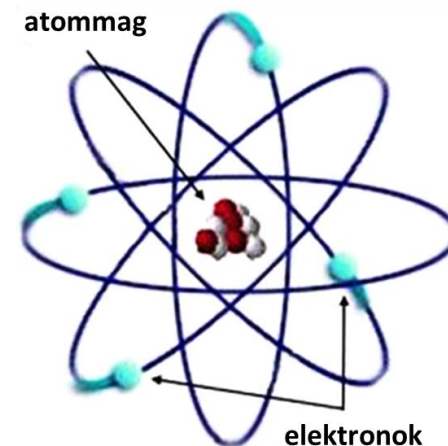
„mazzolás puding atom” vagy „áfonyás muffin atom”



Rutherford: kísérletek α -részecskével

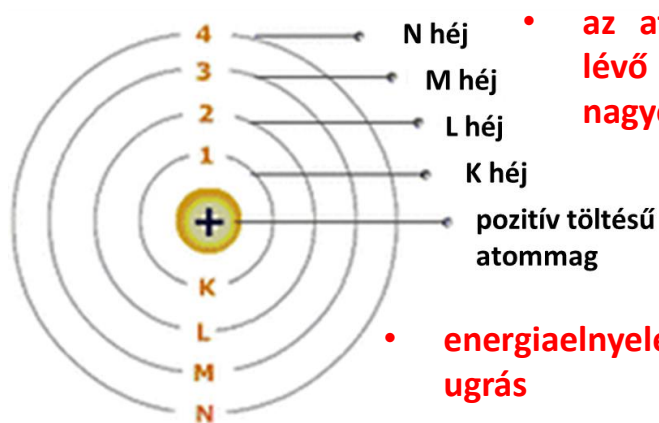


„bolygómodel”



Bohr és Schrödinger

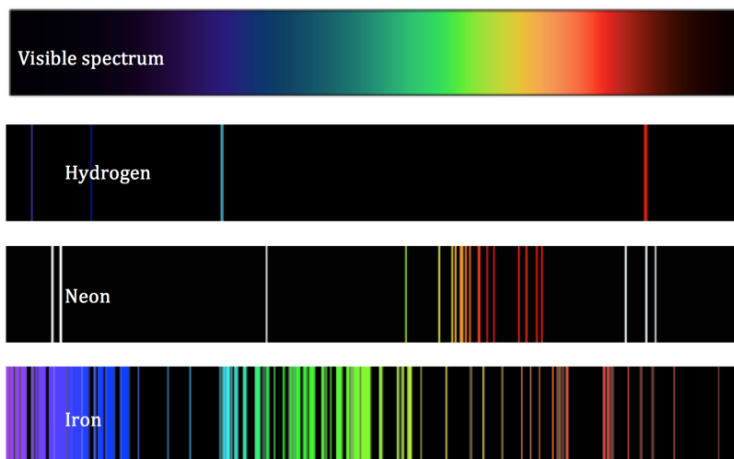
Bohr: az elektronhéjak leírása



- az atommagtól távolabb lévő elektronok energiája nagyobb

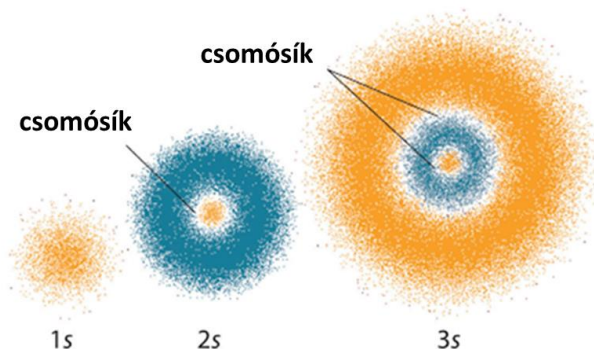
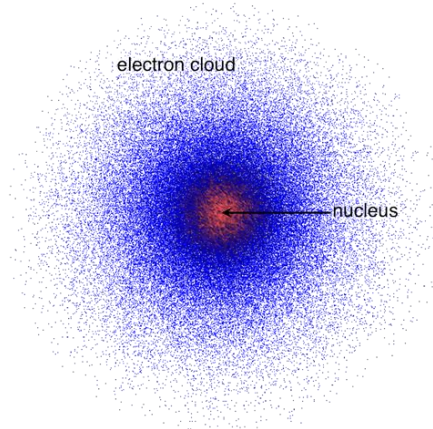
- energiaelnyelés: magasabb pályára ugrás
- energia leadás: fotonok emissziója

Néhány elem emissziós spektruma:

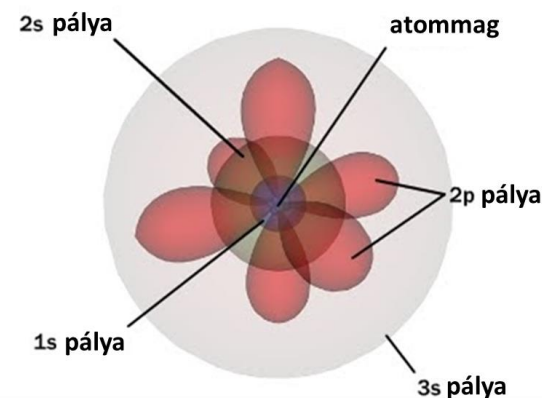


Schrödinger: az elektron kvantummechanikai modellje

- nincs meghatározott pálya, az elektron megtalálási valószínűségét adja meg



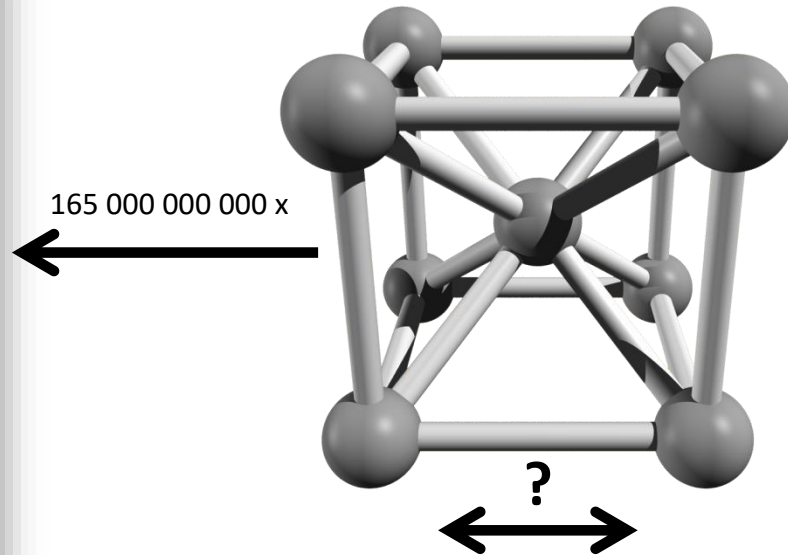
Komplex pályaalakok: elektronfelhő



Hogyan jöhetnek létre stabil szerkezetek?



makroszkopikus méretskála: Atomium



nanovilág: vas tércentrált köbös kristályrácsa

Általános vezérlő elv:

következmény:
RENDEZETLENSÉG

taszító
kölcsönhatás



vonzó
kölcsönhatás

következmény:
RENDEZETTSÉG

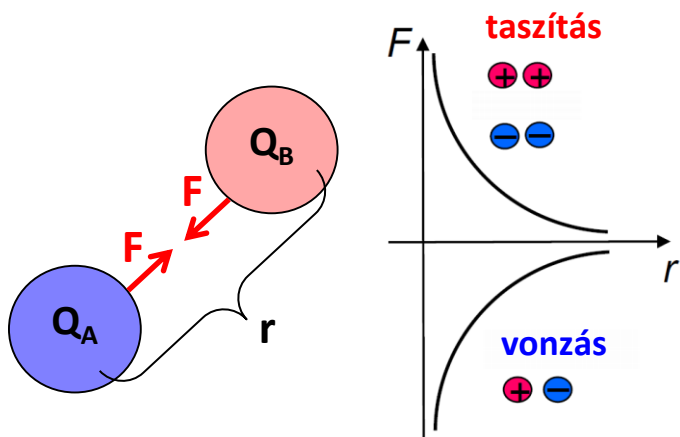
Alapvető kölcsönhatások a fizikában

Kölcsönhatás	Mire hat?	Hatótávolság (m)	Relatív erősség
gravitáció	minden részecskére	végtelen ($\sim 1/r^2$)	10^{-40}
elektrosztatikus (Coulomb)	elektromosan töltött részecskékre	végtelen ($\sim 1/r^2$)	10^{-2}
erős nukleáris	nukleonok	10^{-15}	1
gyenge nukleáris	minden részecskére	10^{-18}	10^{-13}

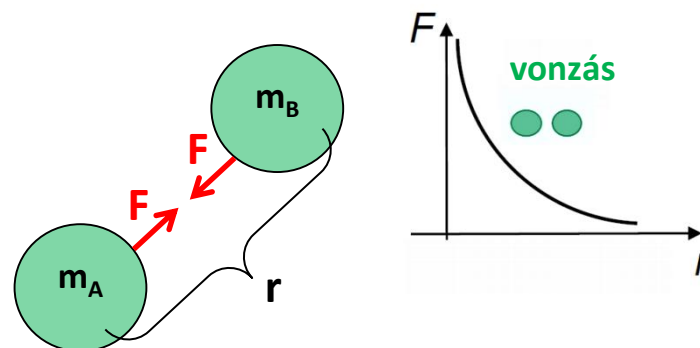
Coulomb-kölcsönhatás



Gravitáció

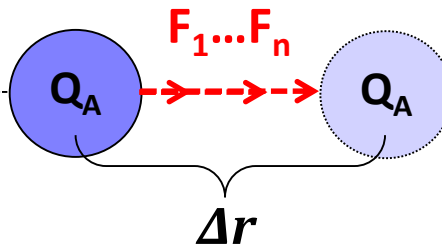
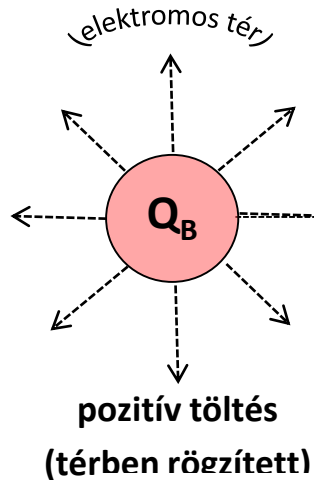


$$F_C = k \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{r^2}$$



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

Elektromos potenciális energia (E_{pot})

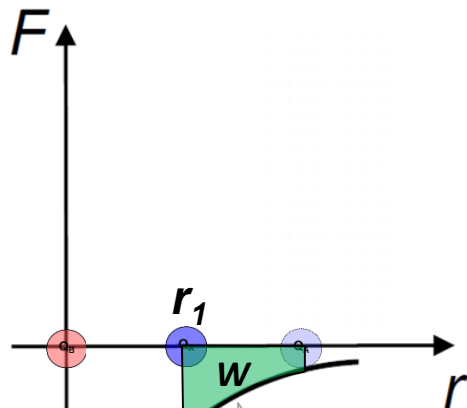


$$W = F \cdot s = F \cdot \Delta r$$

$$F = ?$$

folyamatosan változik!

Mekkora energia szükséges a negatív töltés eltávolításához?



a negatív töltést
a végtelenbe
visszük

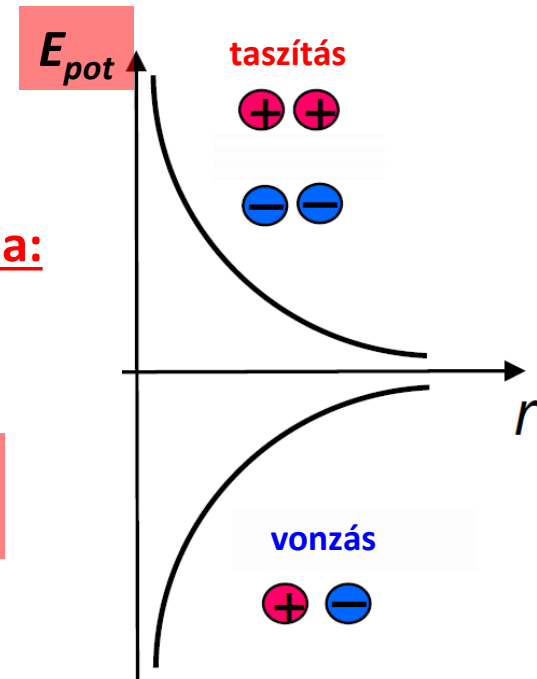
(integrálszámítás)

$$W_{r \rightarrow \infty} = -k \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{r}$$

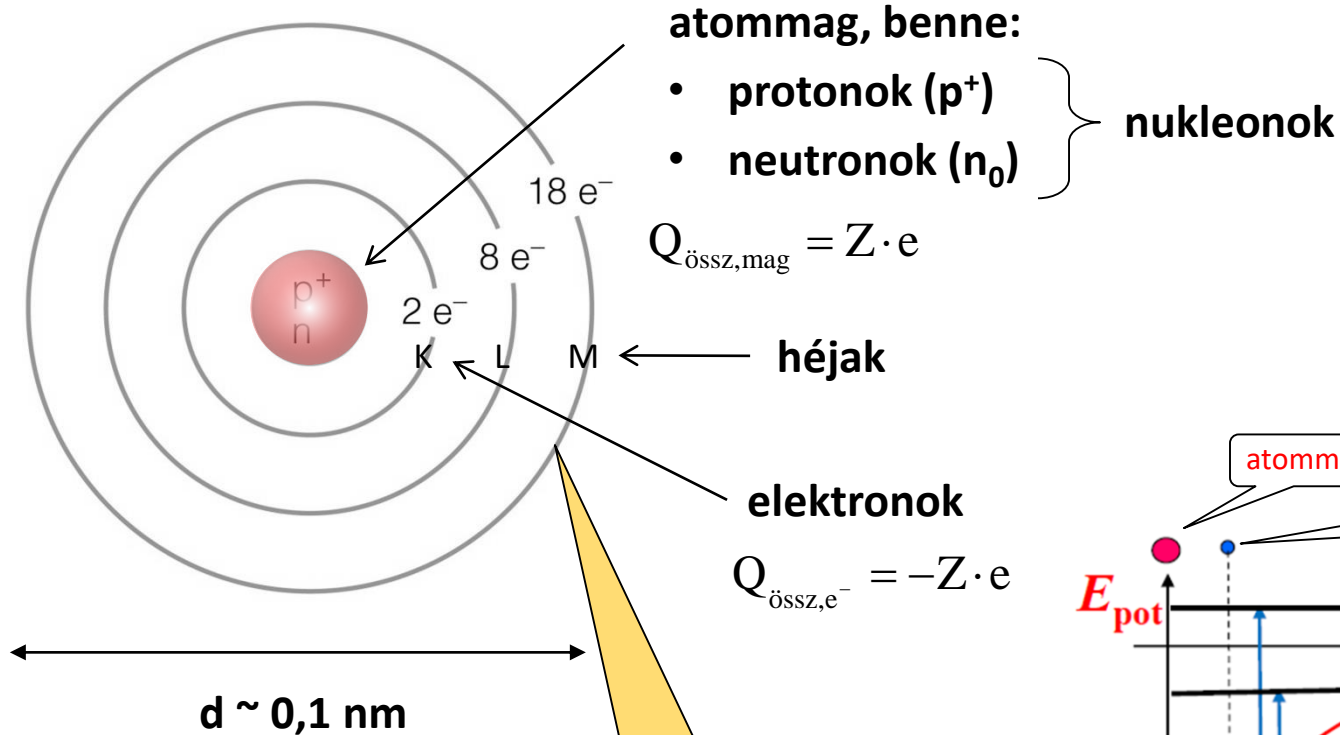
Elektromos
potenciális energia:

$$E_{\text{pot}} = W_{\infty \rightarrow r}$$

$$E_{\text{pot}} = k \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{r}$$



Az atom felépítése



$E_{\text{pot}} = k \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{r}$
potenciális energia

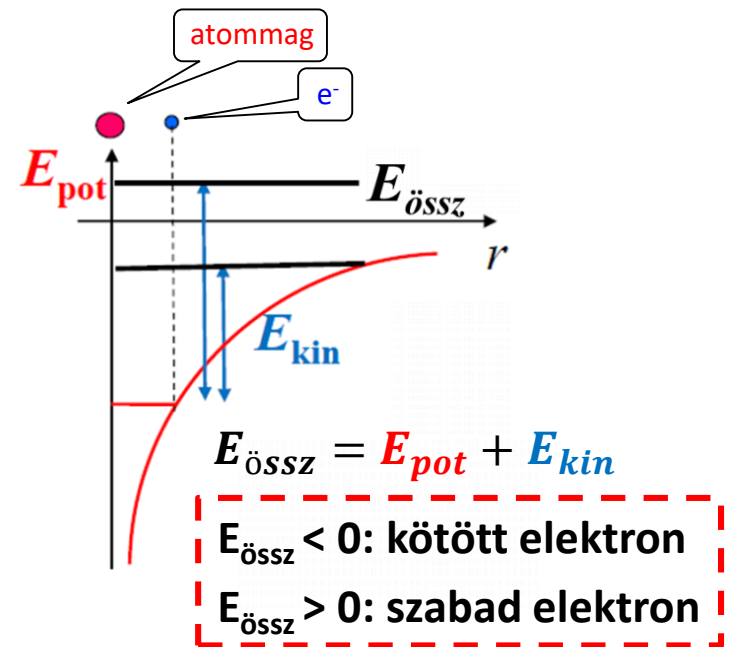
Z: rendszám

(protonok száma)

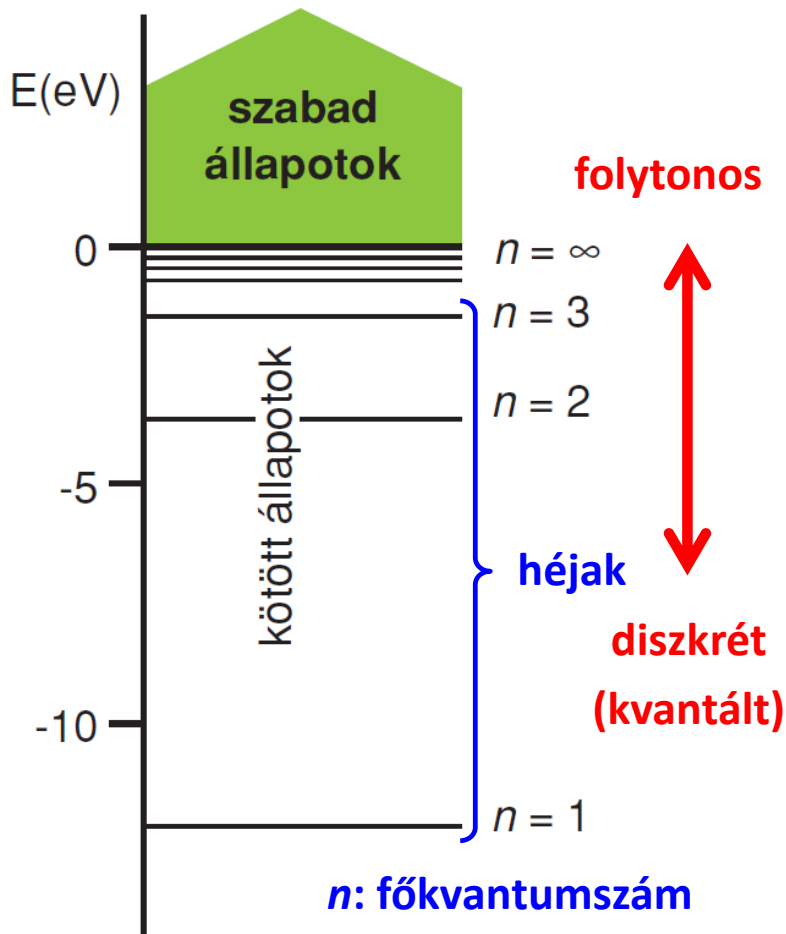
N: neutronsám

A: tömegszám

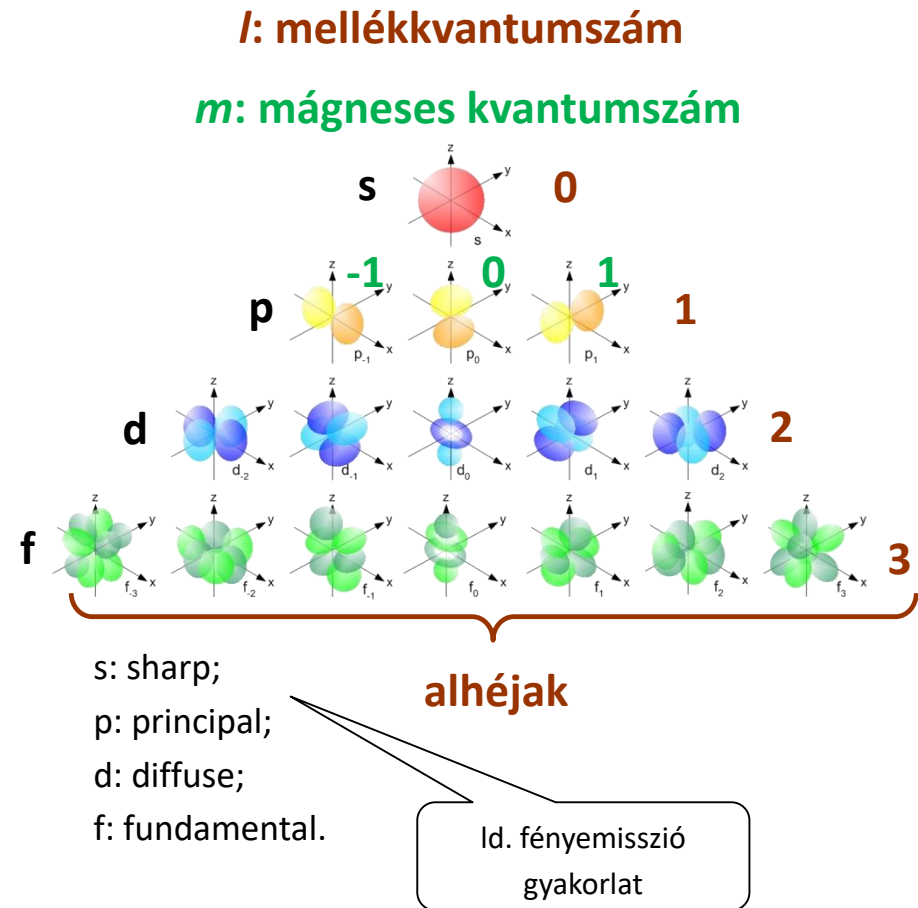
(=Z+N)



Az elektron energiaállapotai



a hidrogénatom elektronjának
lehetséges energiái

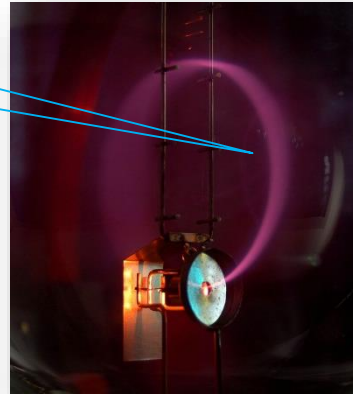


- Energiaminimum elve
- Pauli-elv

Az elektron kettős természete

v.ö.: „fény kettős természete”

e- nyaláb eltérülése
mágneses térben



részecske



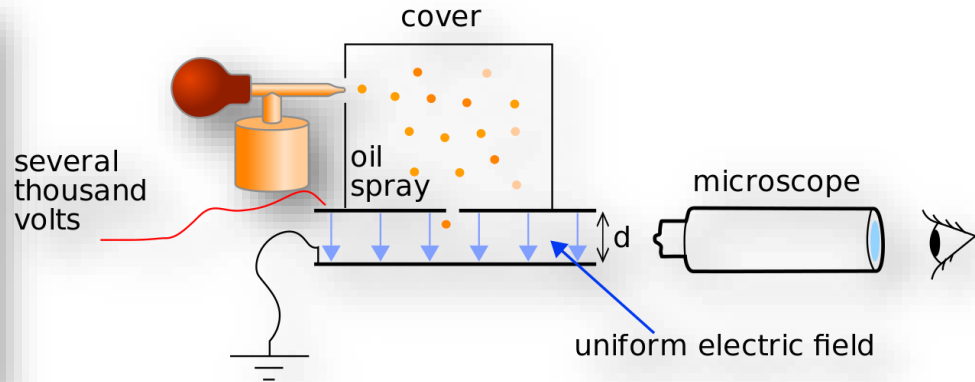
hullám



tömeg

(Thomson, 1897; tömeg-töltés arány)

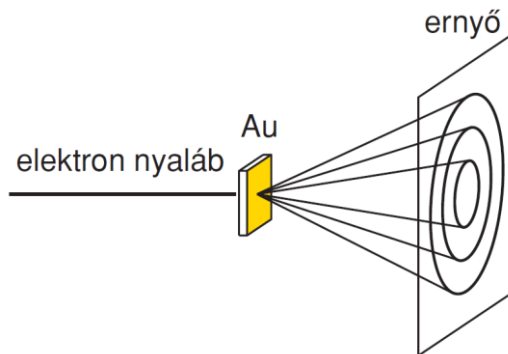
$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$



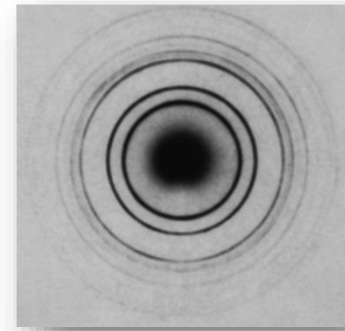
töltés

(Millikan, 1910)

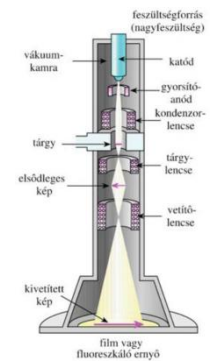
$$e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



Davisson és Germer, 1927

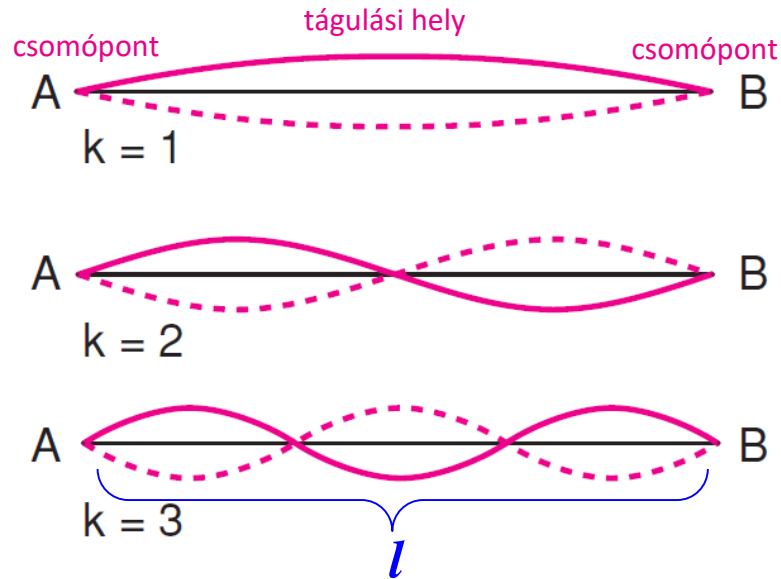


**nagy sebességű elektronok
aranyfólián történő elhajlása**



**elektron-
mikroszkóp**

Az elektron leírása hullámfüggvénnyel



analógia: kifeszített húron kialakuló állóhullámok

$$l = k \frac{\lambda_k}{2} \quad k = 1, 2, \dots$$

csak diszkrét
értékeket vehet fel!

λ : anyaghullám
hullámhossza

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v}$$



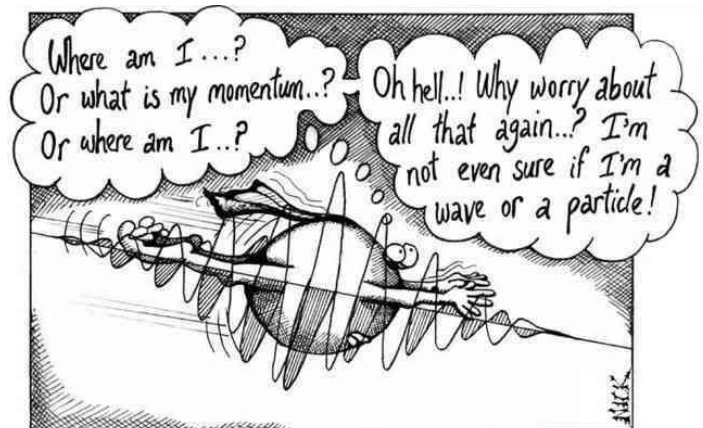
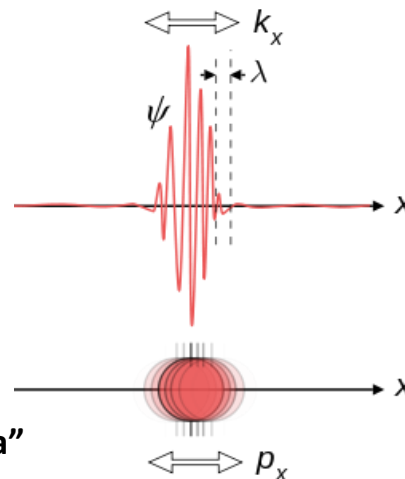
De Broglie, 1923

Az elektron állapotfüggvénye:

$$\psi(x, t)$$

(Schrödinger)

- elektron helye (x): ahol $\psi(x, t) \neq 0$
- elektron impulzusa (p): $\psi(x, t)$ „alakja”



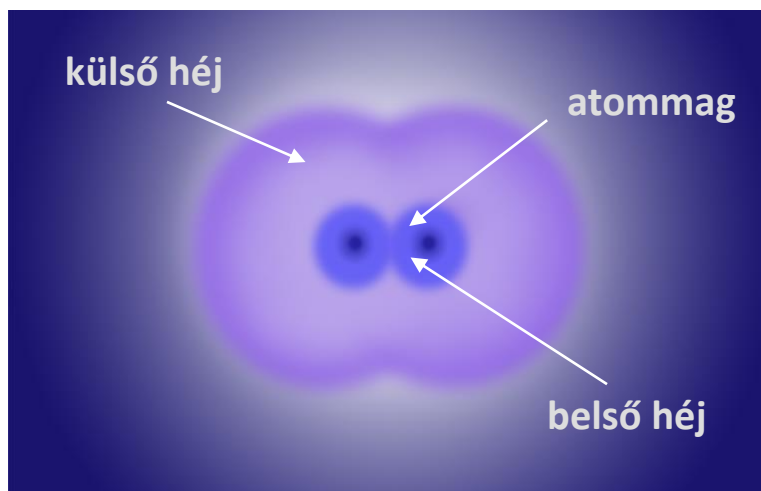
Atomi kölcsönhatások

rövid távú

kölcsönhatás:

atommagok taszítása

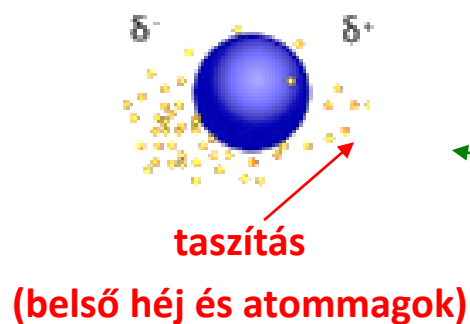
(átfedő elektronfelhő leárnyékolja a vonzást)



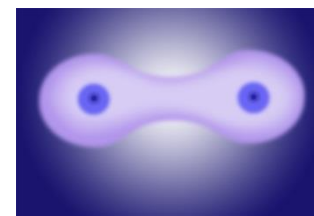
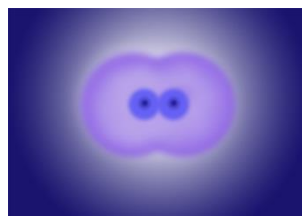
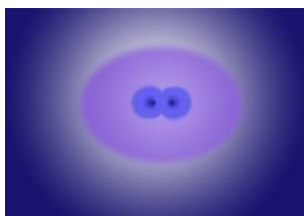
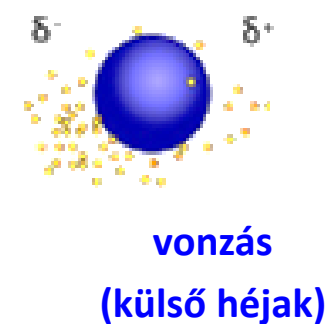
hosszú távú

kölcsönhatás:

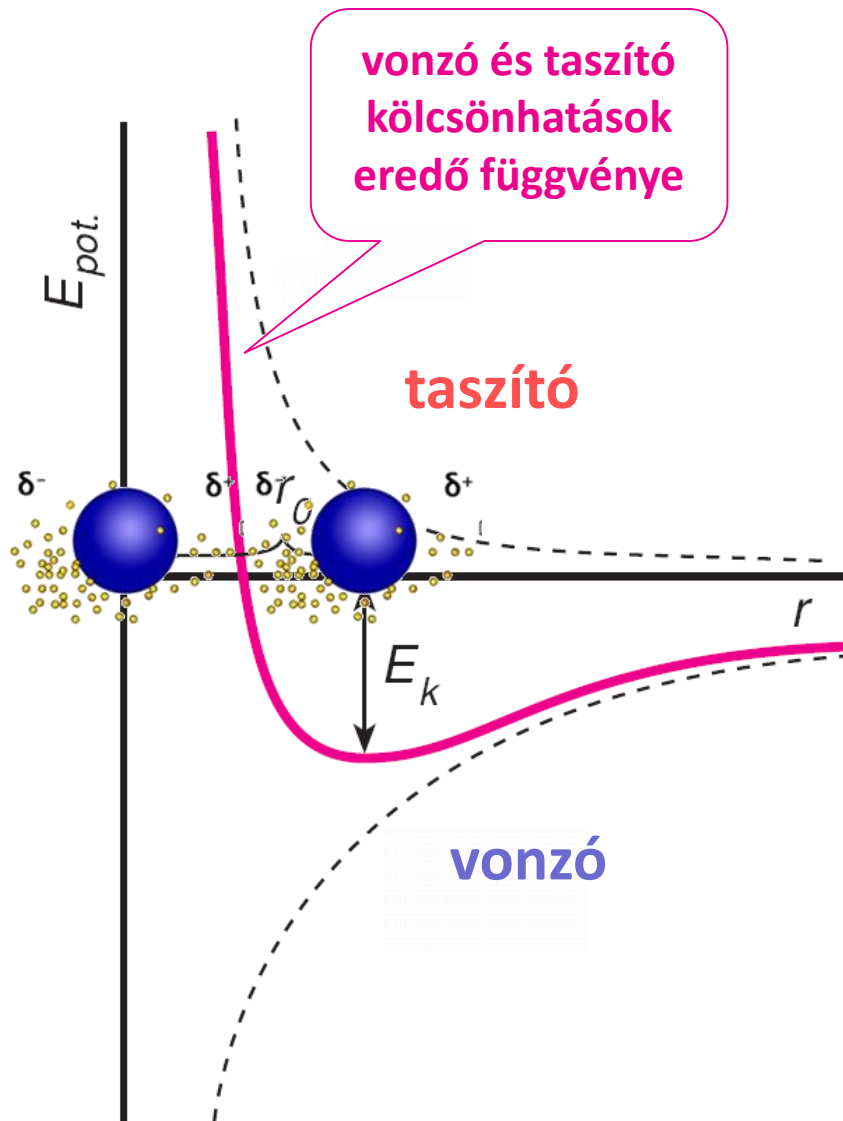
Coulomb-vonzás



egyensúly
vonzás = taszítás



Atomi kölcsönhatások



$$E_{pot} = E_{vonzó} + E_{taszító}$$

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

A, B: kölcsönhatásra jellemző állandók
(atomtól függők)

$$n \text{ (vonzó)} < m \text{ (taszító)}$$

r_0 : kötéstávolság

E_k : kötési energia

Elsődleges kötések

intramolekuláris

erős

elsődleges

intermolekuláris

gyenge

másodlagos

„kötésben lévő atom
elektronvonzó
képessége”

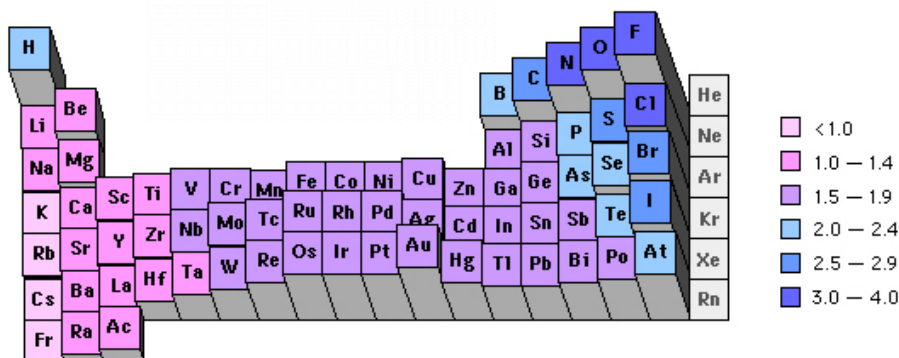
- **kovalens:** közös elektronpályák a részt vevő atommagok körül, erős: $E_{\text{köt}} > 1\text{eV}$
- **fémek kötése:** sokatomos rendszer, $E_{\text{köt}} > 1\text{eV}$
- **ionos kötés:** Coulomb-erők az ionok között, $E_{\text{köt}} > 1\text{eV}$

kialakulásuk az
**elektronegativitás
(EN) függvénye**

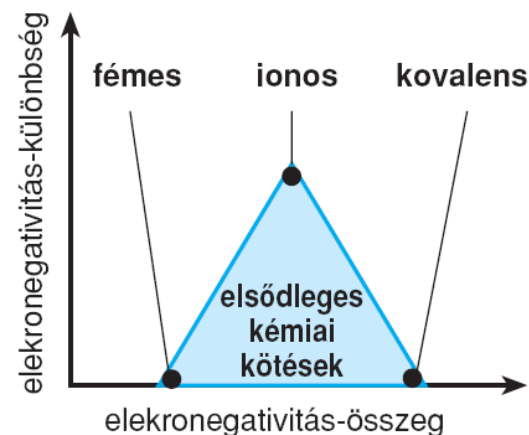
$$EN = |E_i| + |E_{ea}|$$

ionizációs
energia

elektron-
affinitás

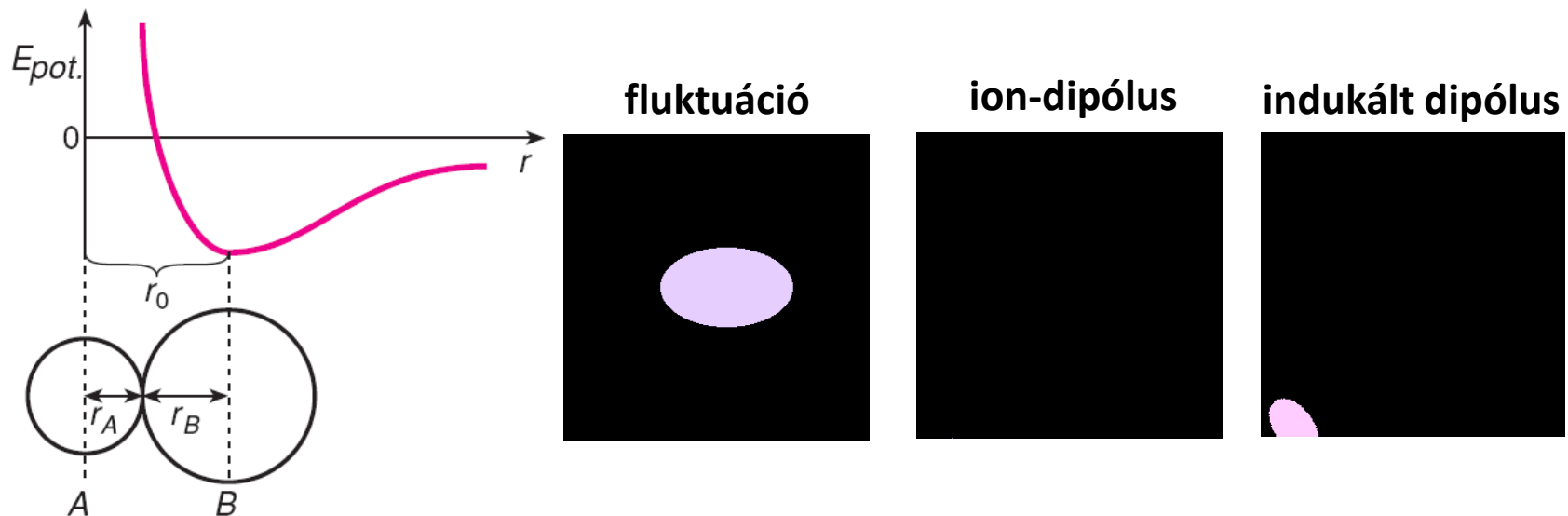


EN értékek Pauling
szerint



Másodlagos kötések 1

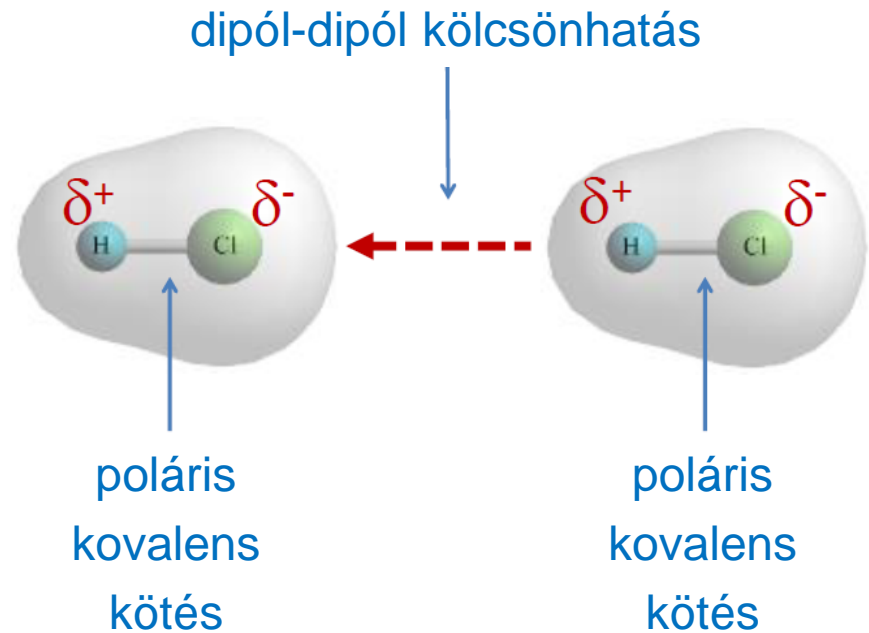
- **Van der Waals:** apoláris atomok között (állandó dipólusmomentum nélkül) ahol egy átmenetileg kialakuló dipólus hat egy apoláris molekulára vagy atomra, melyben polarizációt indukál (**indukált dipólus**)
 - **Van der Waals sugár:** $r_0 = r_A + r_B$
 - **Intermolekuláris vagy intramolekuláris**
 - **Fontos biológiai funkció:** szerves anyagok/szerkezetek kialakítása
 - **Gyenge:** ($E_{\text{köt}} \sim 0,02 \text{ eV}$)



Másodlagos kötések 2

- Dipól-dipól kölcsönhatás:

- A molekulában (vagy egy részében) állandó töltésmegoszlás van jelen.
- Polarizált (+) és (-) töltésű molekularészeket elektrosztatikus kölcsönhatás (Coulomb-erő) tart össze.
- Intra/intermolekuláris,
- Gyenge kölcsönhatás ($E_{\text{köt}} = 0,003\text{-}0,02 \text{ eV}$).



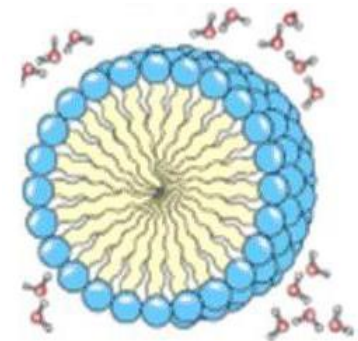
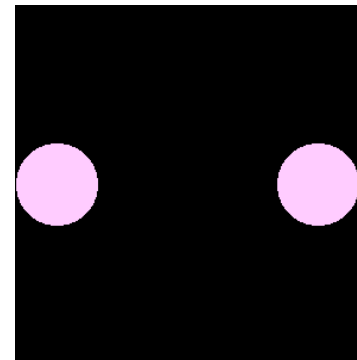
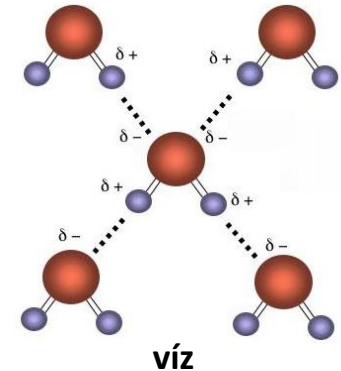
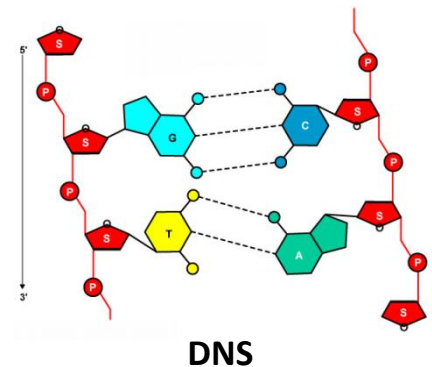
$$E_{\text{vonzó}} = p * E$$

p: dipólusmomentum ($p=Q*d$)

E: a környező molekulák által generált elektromos térerősség

Másodlagos kötések 3

- **H-kötés:** a H-atom két másik nagy elektronegativitású (F, O, N) atom között létesít kapcsolatot
 - $r \sim 0,23 - 0,35 \text{ nm}$
 - $E \sim 0,2 \text{ eV}$
- **Hidrofób kölcsönhatás:** gyenge Van der Waals kölcsönhatás lehetne ($E_{\text{köt}} = 0,003 - 0,02 \text{ eV}$), de ezt a hőmozgás felszakítaná ($kT \sim 0,025 \text{ eV}$)!
 - rendezett vízmolekulák az apoláris molekula körül (minimális határfelület)



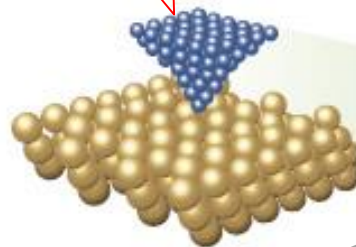
lipidek vizes
közegben

Atomi erő mikroszkópia (AFM)

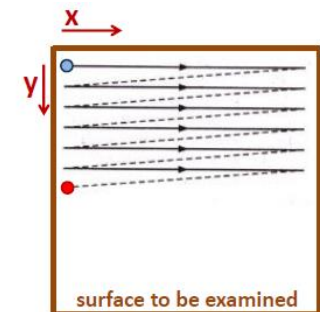
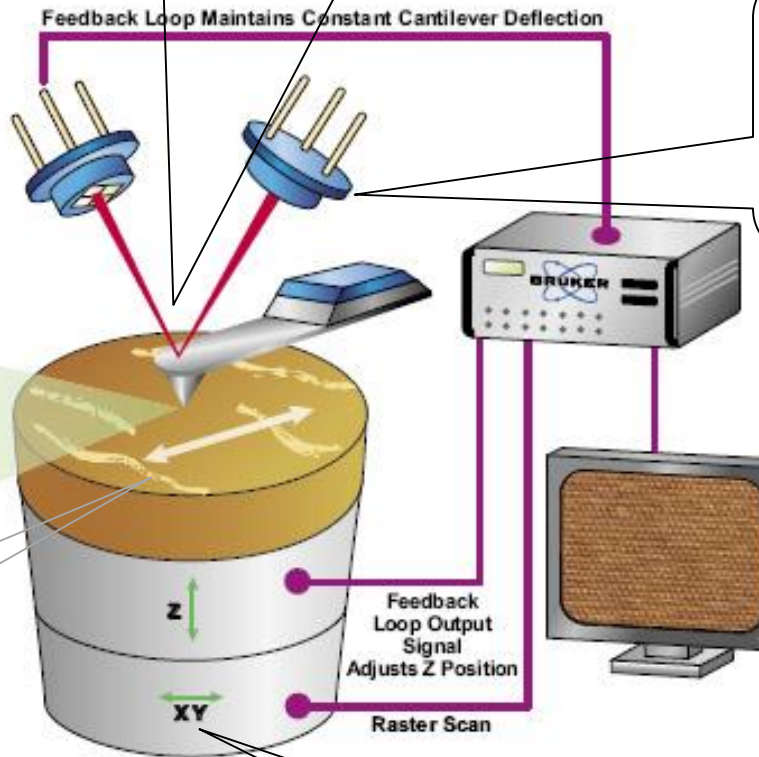
1. Van der Waals kölcsönhatást mérünk egy hegyes tű és a minta atomjai között

2. egy apró laprugó (rugólapka) elhajlik a Van der Waals erők hatására

3. az elhajlást egy pozícióérzékelő fotodiódára vetített lézerrel mérjük

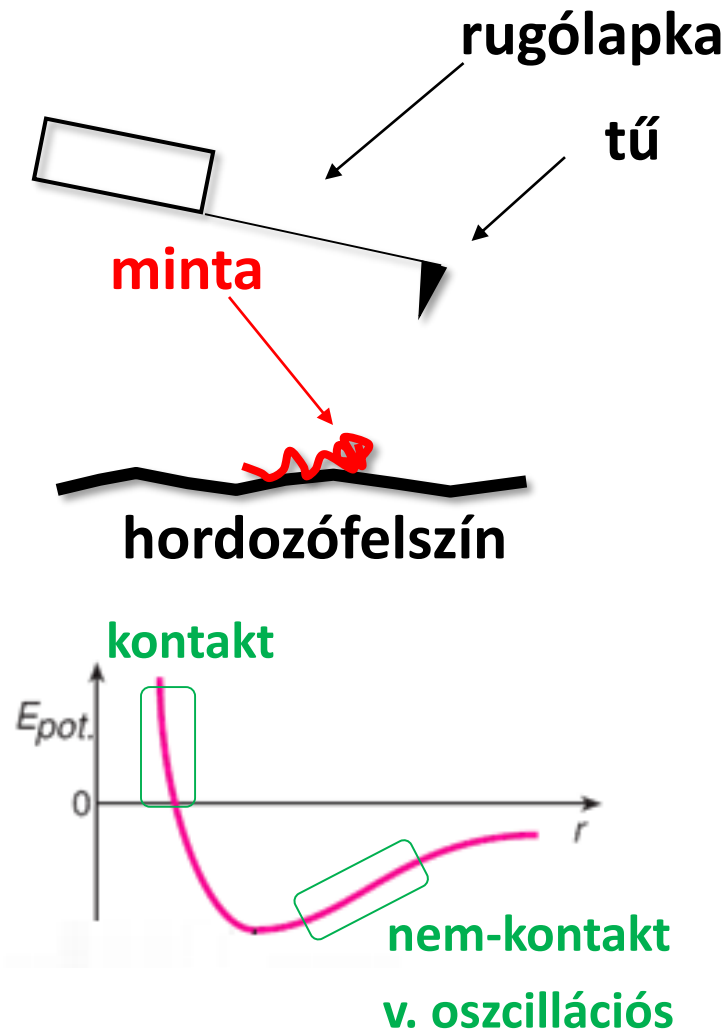


atomi simaságú hordozófelszín (csillám)



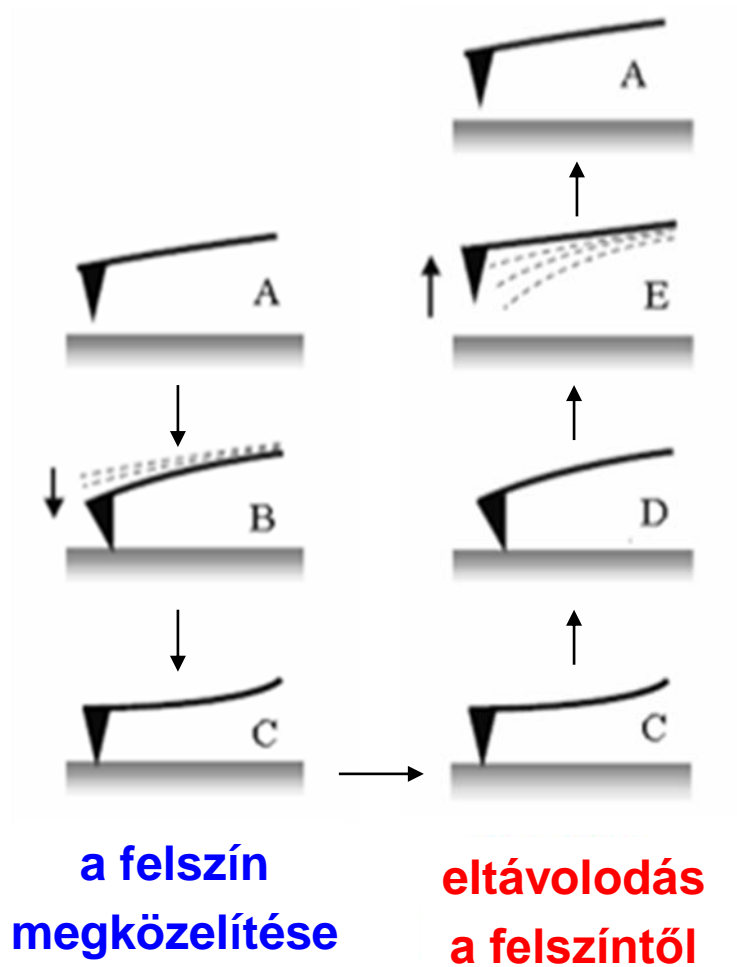
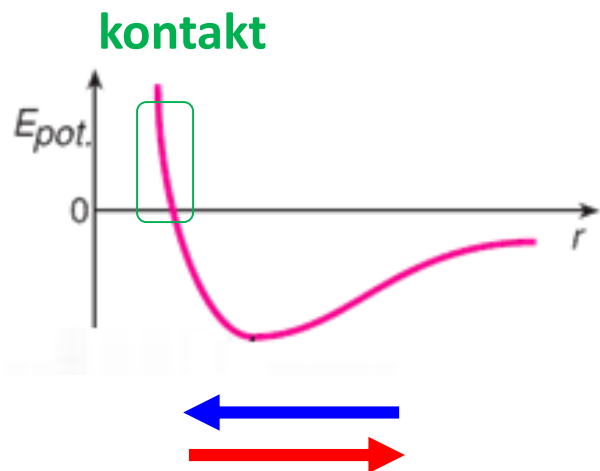
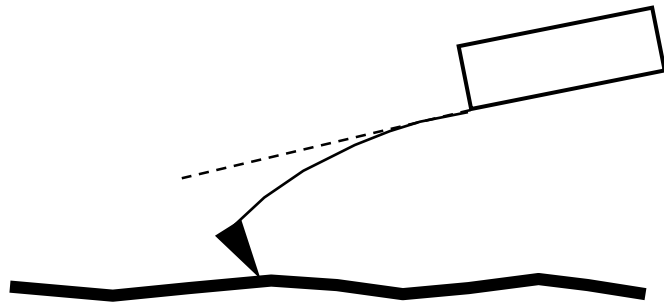
4. a mintát (vagy a rugólapkát) X-Y irányokban mozgatva „rácsponatokban” pásztázunk

AFM üzemmódok

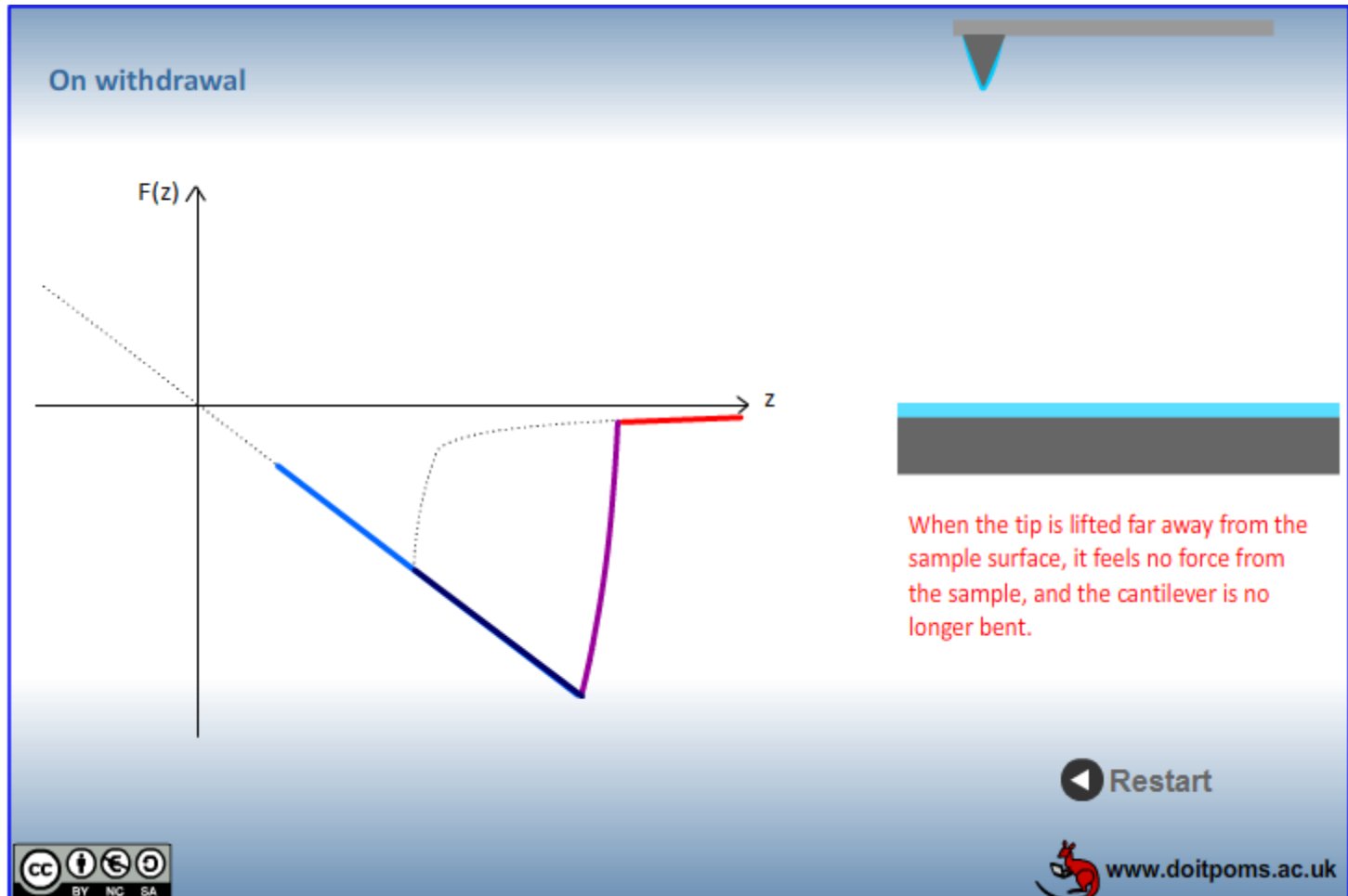


- **Kontakt:** a tű hozzáér a mintához; a **rugólapka elhajlása** a felszín topográfiájára enged következtetni. Leképezéskor az elhajlást **állandó** értéken tartjuk.
 - **Z-feedback:** a rugólapka emelésével / süllyesztésével biztosítja az állandó értékű **elhajlást** (setpointhoz képest).
 - **topográfiai információ** (pl. magasság) minden x;y pontban a rugólapka Z-tengely irányú elmozdulásából van számítva.
- **Nem-kontakt:** a **rugólapka** a mintától távolabb **oszcillál**; a rezgési amplitúdó és a **rezonanciafrekvencia (f_0)** változik a felszín topográfiájának hatására.
 - **Z-feedback:** a rugólapka emelésével / süllyesztésével biztosítja az állandó értékű **amplitúdót**.

Kontakt üzemmódú AFM



Kontakt üzemmódú AFM

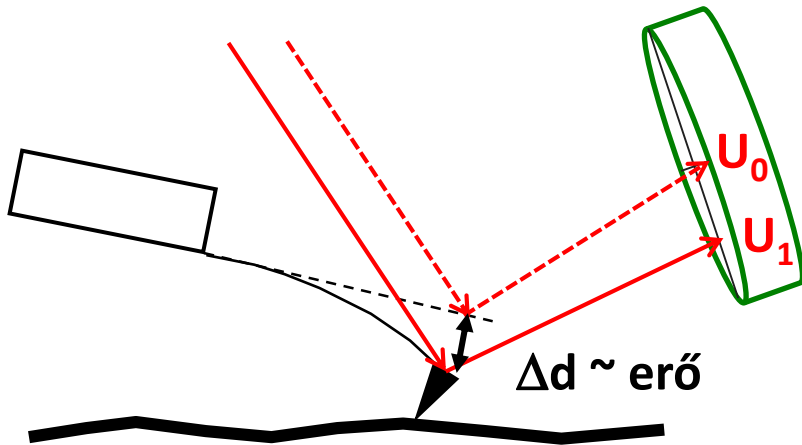


Kontakt üzemmódú AFM

alkalmas pl. lágy
biológiai minták
(sejtek) vizsgálatára

lézer

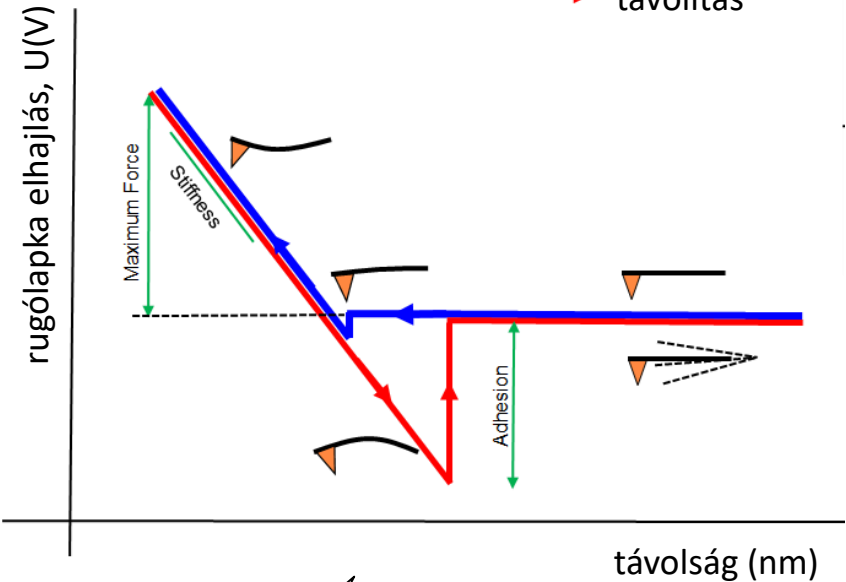
pozícióérzékelő
fotodióda



$$F = \text{erő} = D \cdot \Delta d \text{ (Hooke-törvény)}$$

Δd : rugólapka elhajlása

D: rugóállandó

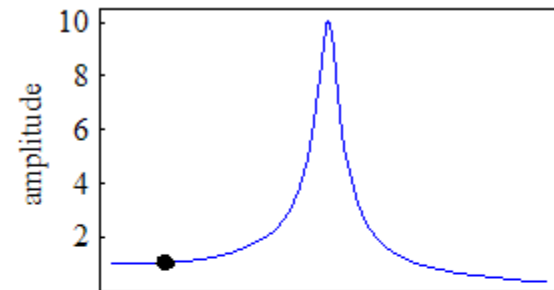
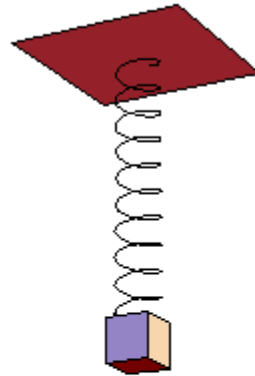


erőmérés /
rugalmasságmérés
biológiai mintákon

Rezonancia

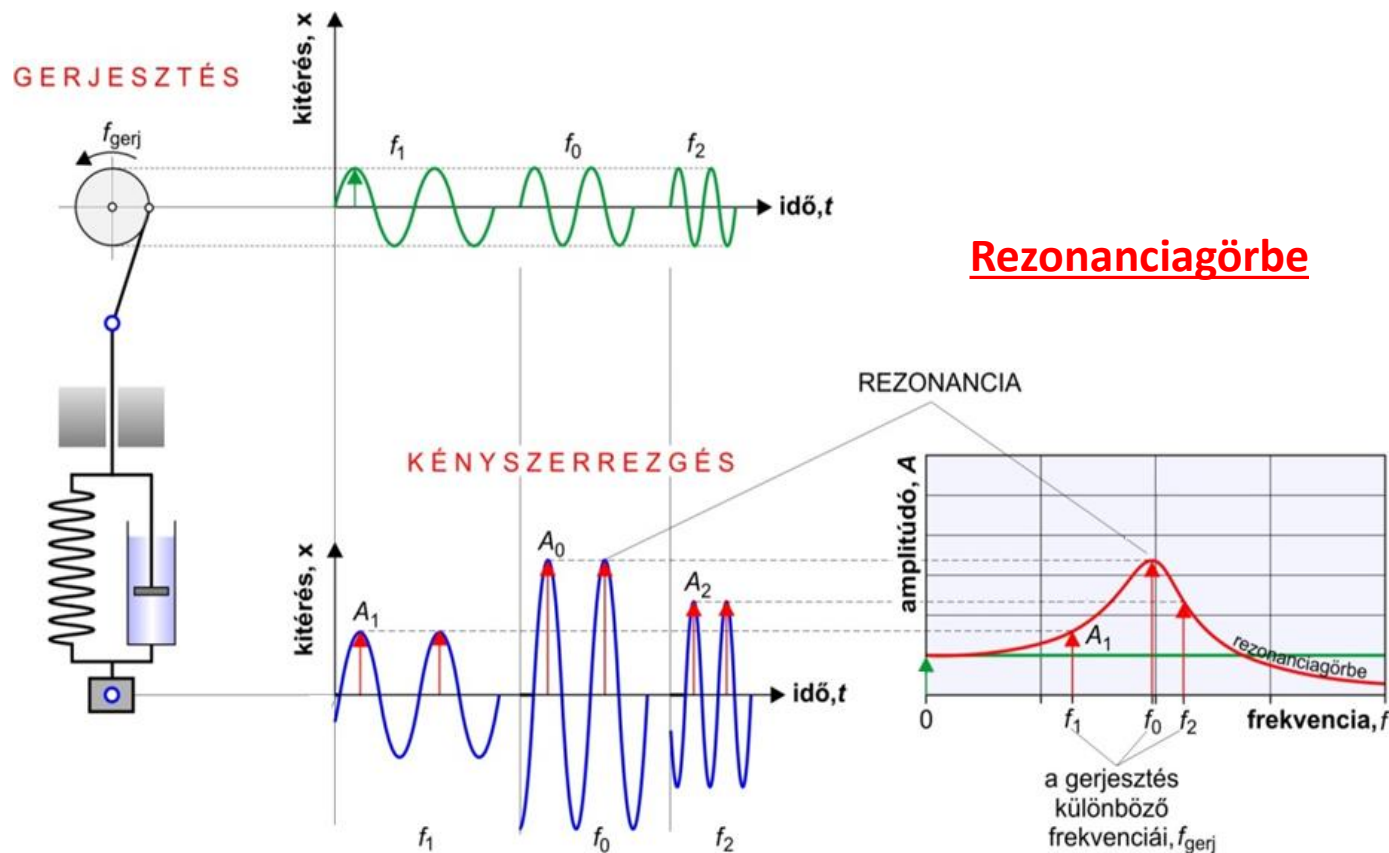
Rezonancia: olyan kényszerrezgés, amelynél a külső kényszererő frekvenciája közel esik a rezgőrendszer sajátfrekvenciájához. Ilyenkor igen nagy amplitúdók fordulhatnak elő.

Kényszerrezgés

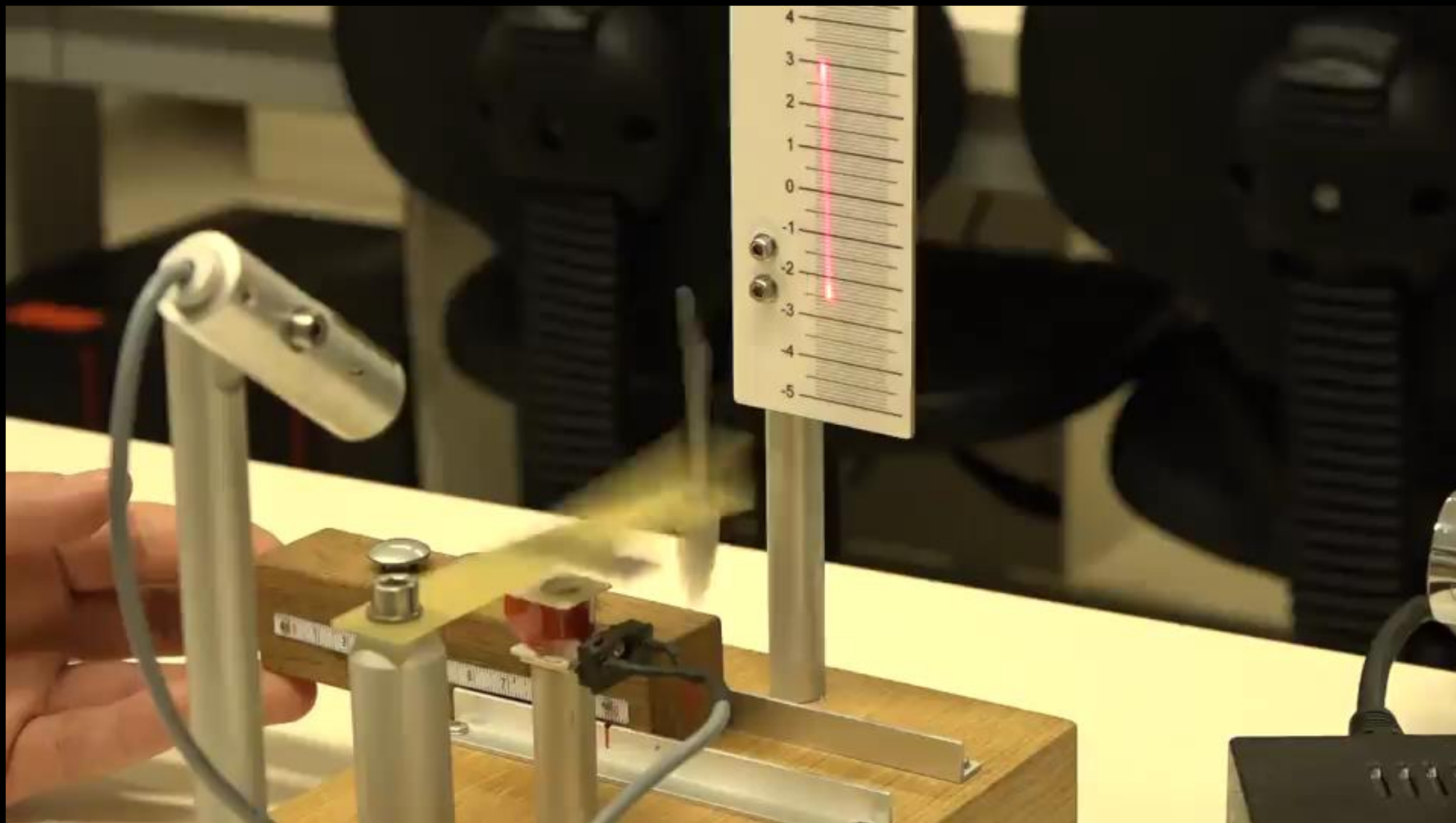


Nem-kontakt / oszcillációs AFM üzemmód

Rezonancia: olyan kényszerrezgés, amelynél a külső kényszererő frekvenciája közel esik a rezgőrendszer sajátfrekvenciájához. Ilyenkor igen nagy amplitúdók fordulhatnak elő.

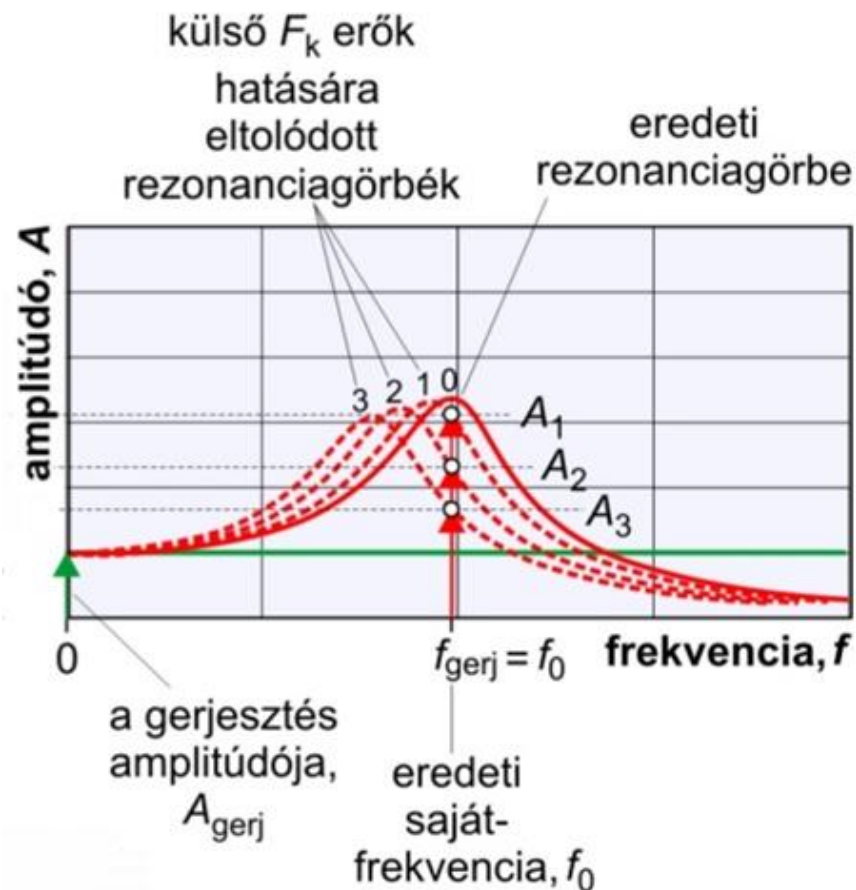
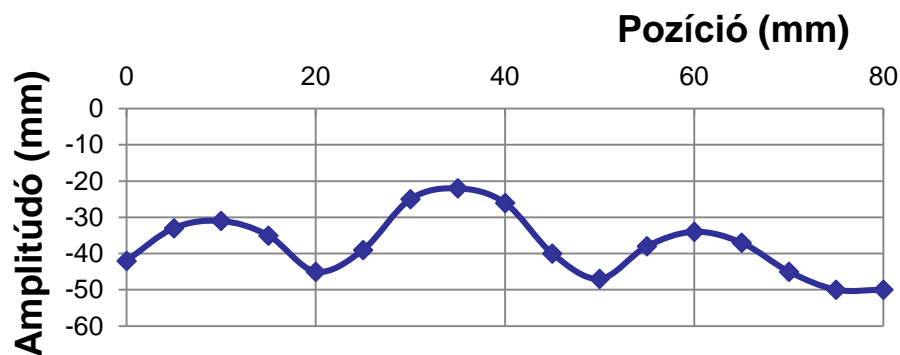
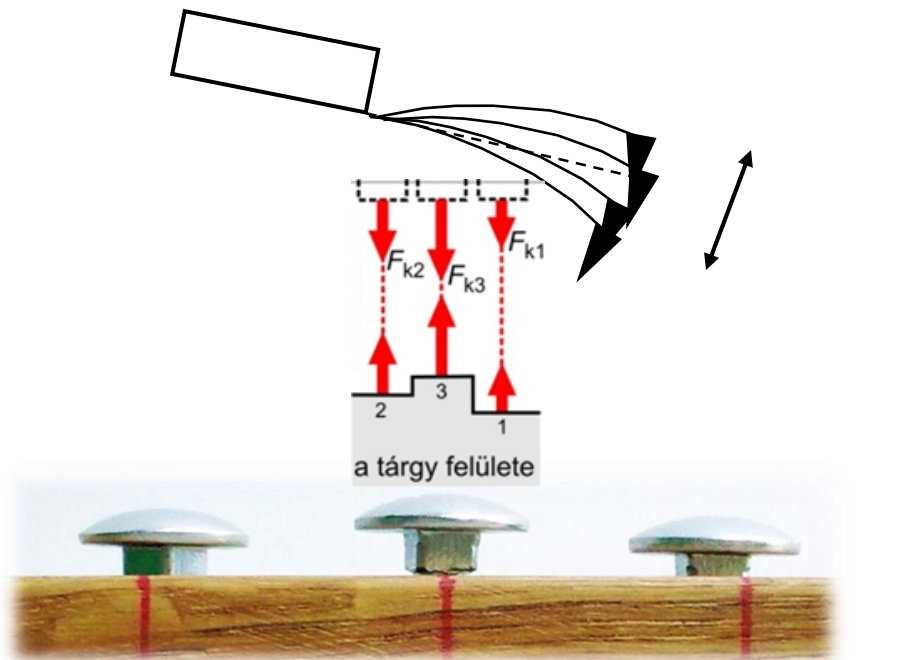


Nem-kontakt / oszcillációs AFM üzemmód



Megjegyzés: A Van der Waals erőket mágneses kölcsönhatással modellezzük.

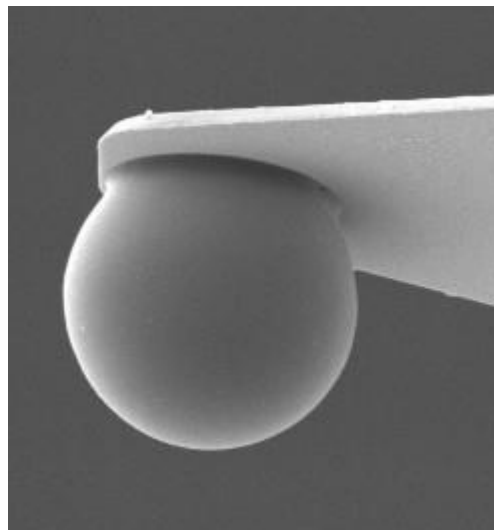
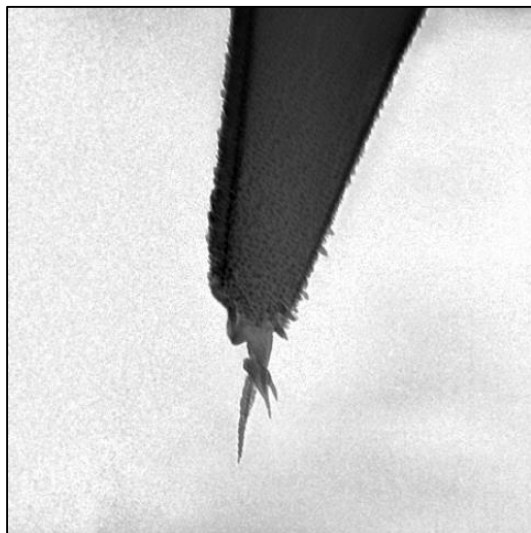
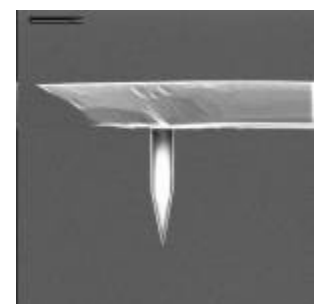
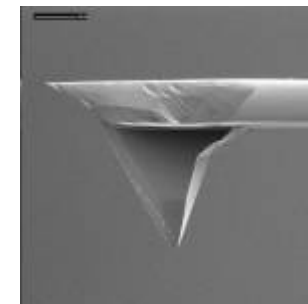
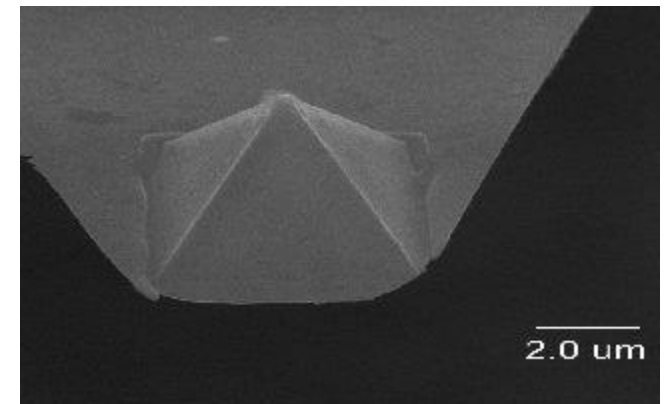
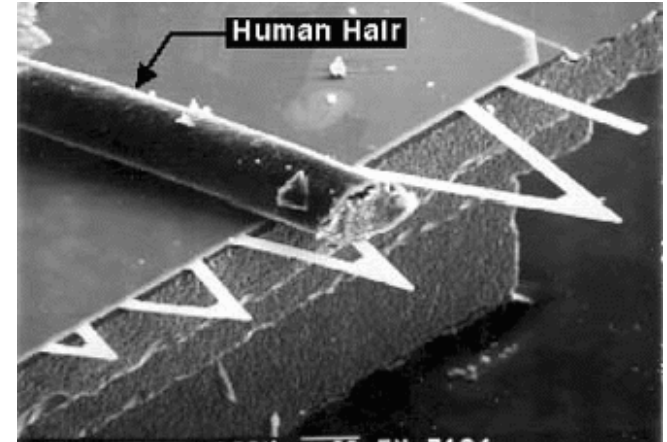
Nem-kontakt / oszcillációs AFM üzemmód



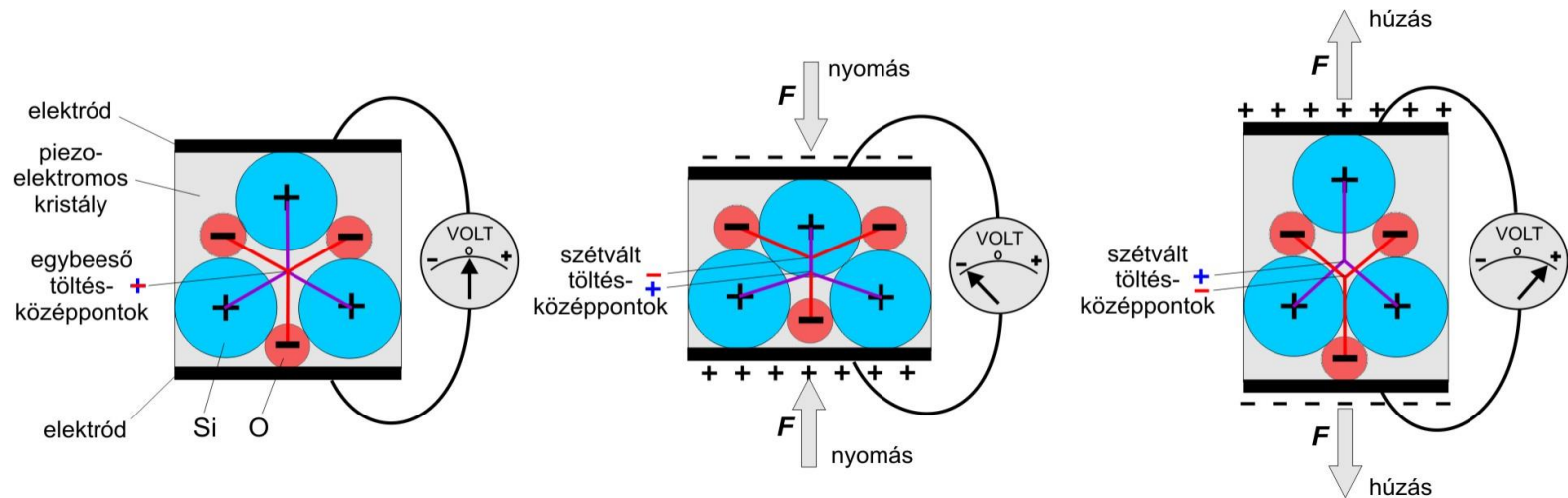
$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Rugólapkák

- Anyag: főleg szilícium nitrid (Si_3N_2)
- Tű görbületi sugara: 0,1 nm - 100 μm
- Rugóállandó $\sim 0,1 - 10 \text{ N/m}$
- $f_0 \sim 50 - 500 \text{ kHz}$

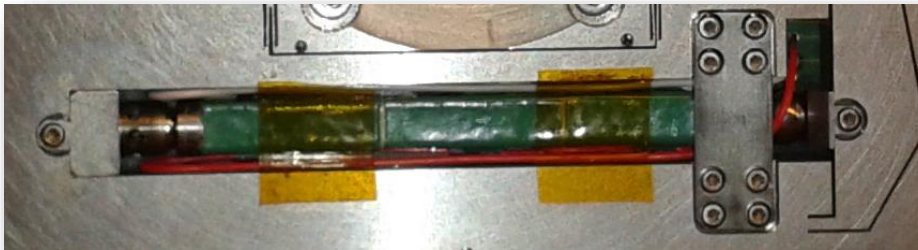


Pásztázás elve: piezoelektromosság



- **direkt piezoelektromos hatás: deformáció → feszültség**
- **inverz piezoelektromos hatás: feszültség → deformáció**
- **X, Y, Z irányú piezo: pl. 150 V → 40 μm**

precíz, akár 0,1 nm-es léptetés



AFM - jellemzők

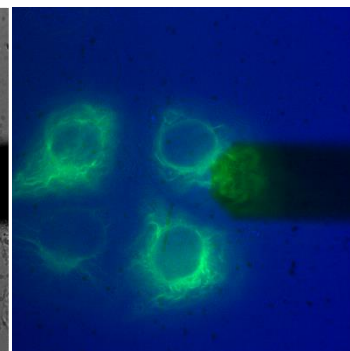
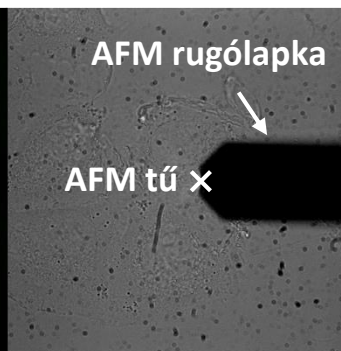
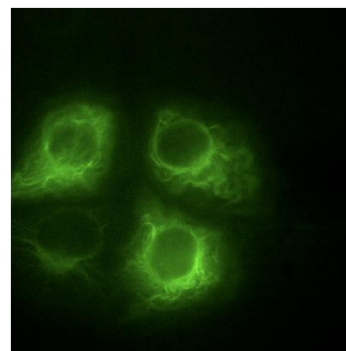
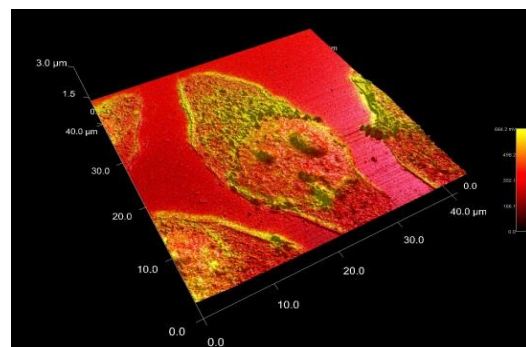
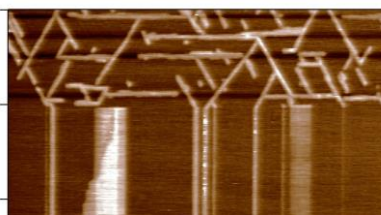
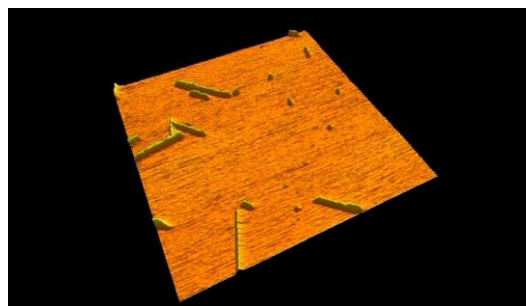
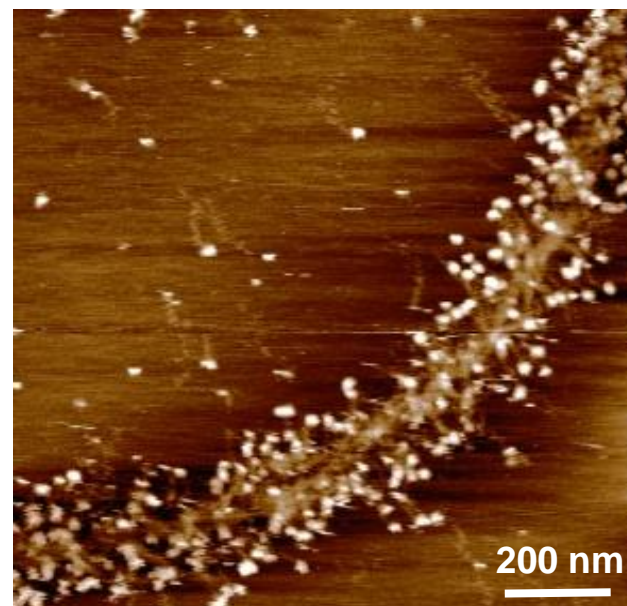
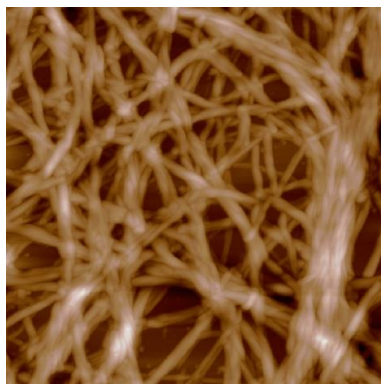
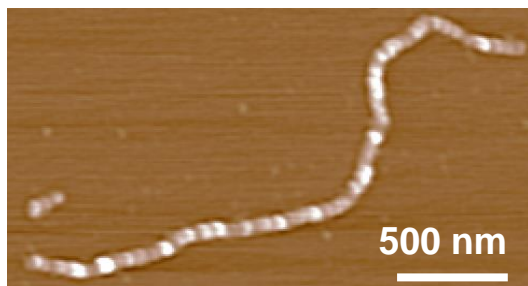
- **Fő előnyök:**

- 3D felszíni topográfia.
- Képkalkotás ~ 10 pm-es függőleges és valamelyest rosszabb oldalirányú felbontással.
- Bármilyen felszín leképezhető (elektromos vezetők, szigetelők, félvezetők).
- Atomszférikus, védőgázos vagy folyadékpufferes közegben is lehetséges a képkalkotás.
- Natív minta is vizsgálható (nem szükséges festés vagy fixálás).
- Biológiai minták élettani körülmények között (hőmérséklet, pH, megfelelő ionerősség) is vizsgálhatók.

- **Fő hátrányok:**

- A mintát hordozófelszínhez kell kötni, mely megváltoztathatja a minta szerkezetét.
- Lassú pásztázás.
- Maximális pásztázási magasság néhány mikrométer lehet.
- A pásztázott terület maximális mérete 10 mikrométeres nagyságrendű.
- Drága (műszer, mintaelőkészítés, rugólapkák, stb).

Intézetünkben született képek

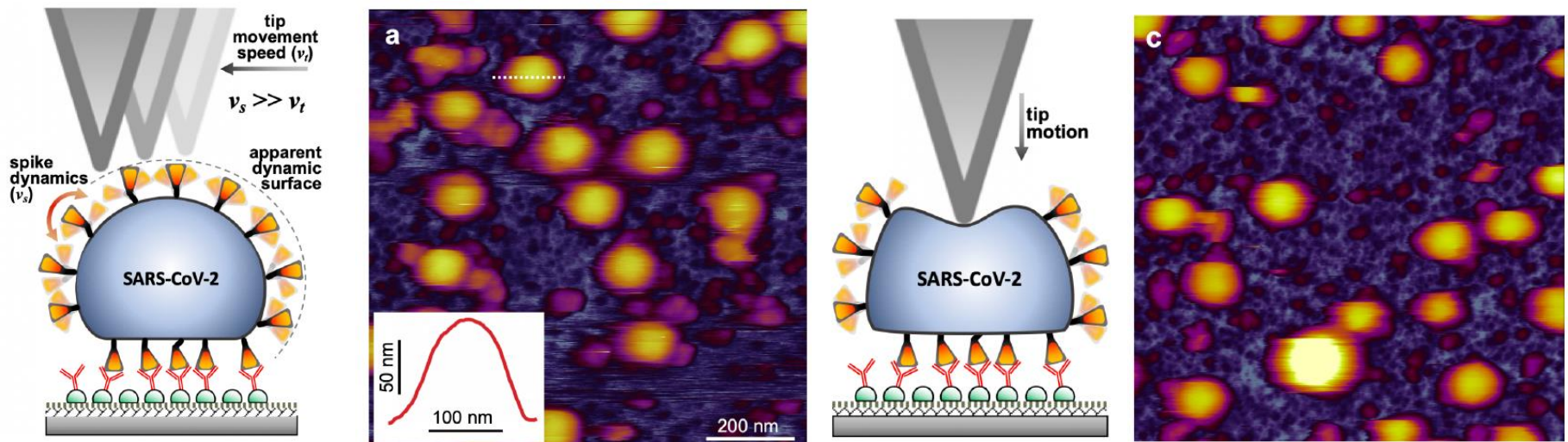


Natív SARS-CoV-2 vírus AFM-felvétele

Topography, spike dynamics and nanomechanics of individual native SARS-CoV-2 virions

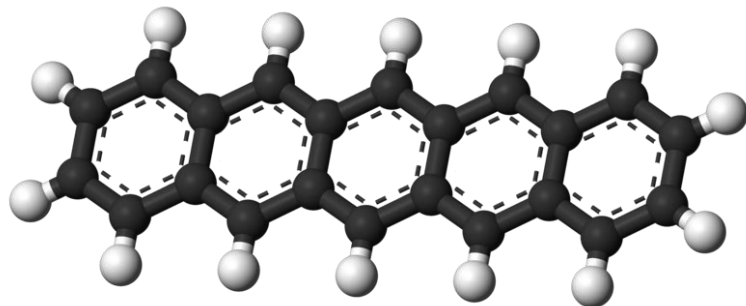
Bálint Kiss^{1#}, Zoltán Kis^{2,3#}, Bernadett Pályi², Miklós S.Z. Kellermayer^{1*}

bioRxiv preprint doi: <https://doi.org/10.1101/2020.09.17.302380>

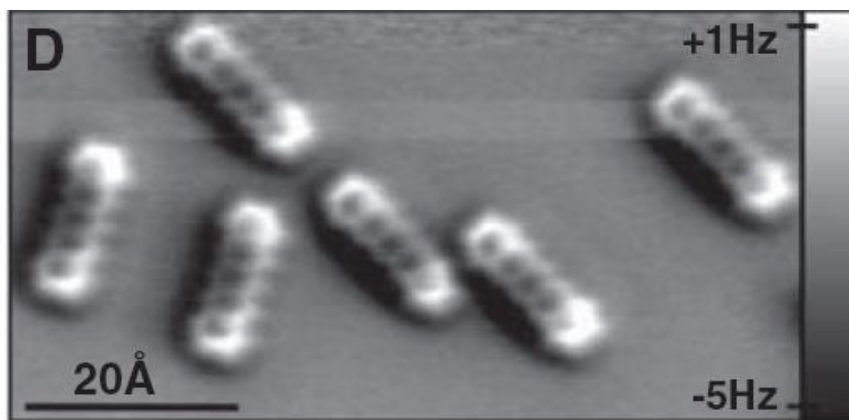
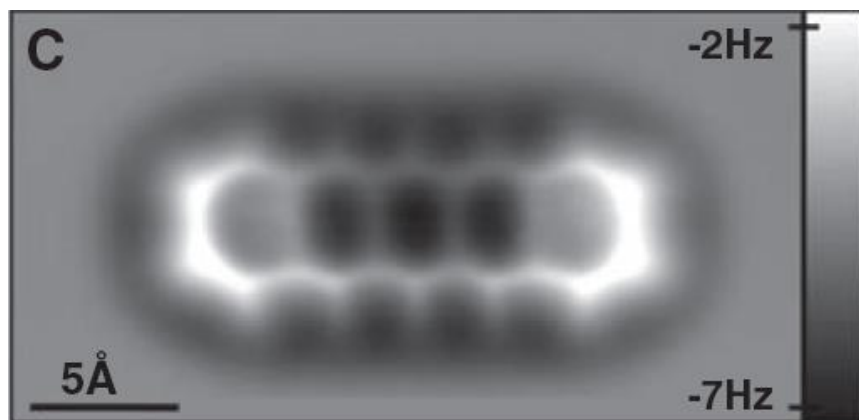


Pentacén molekula

alagútáram a rugólapkán át (STM)

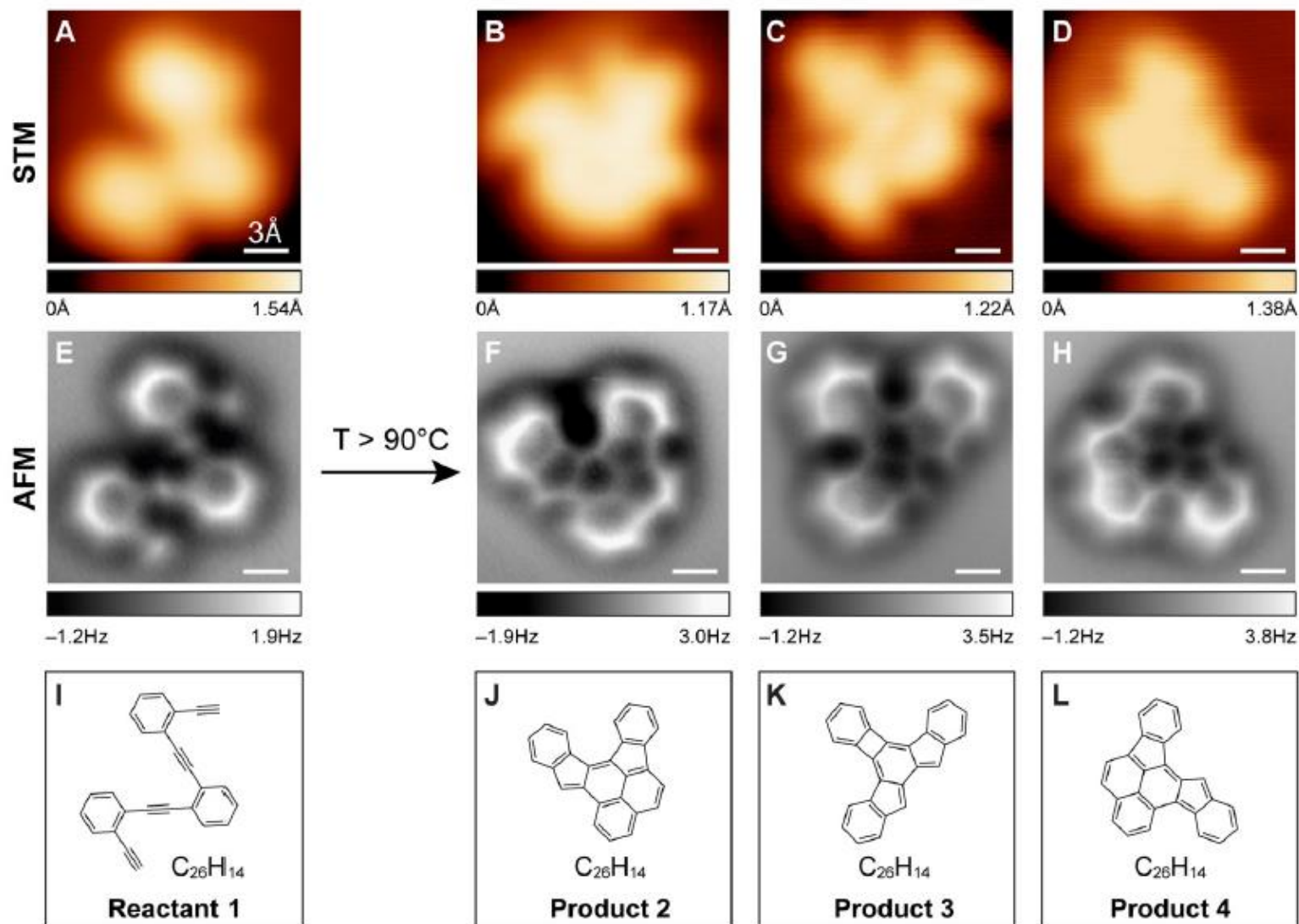


AFM képek (a rugólapka „tűhegye” egyetlen CO molekula)









Nature Chemistry 1, 597 - 598 (2009)

Kémiai reakciók leképezése („elektronsűrűség”)



Köszönöm
a
figyelmet!

<u>Modelos ATômicos</u>	
	DALTON
	Thomson
	Rutherford
	Bohr
	Sommerfeld
	???!!? Schrödinger