

Atomi és molekuláris kölcsönhatások. Pásztázó tűszondás mikroszkópia.

Kiss Balázs



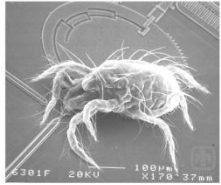
**Nanobiotechnológia és Egyedi Molekula
Kutatócsoport,
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet**

2013. november 28.

The Scale of Things – Nanometers and More



Things Natural

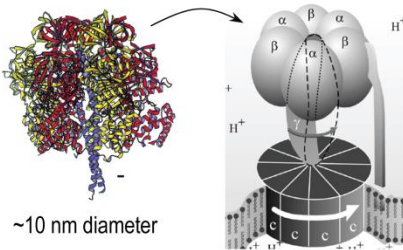
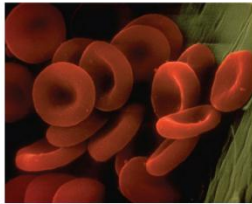


Dust mite
200 μm



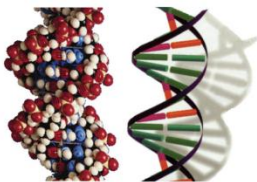
Human hair
~60-120 μm wide

Red blood cells
(~7-8 μm)

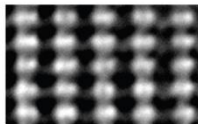


~10 nm diameter

ATP synthase



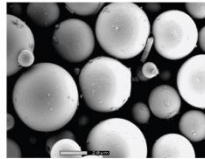
DNA
~2-1/2 nm diameter



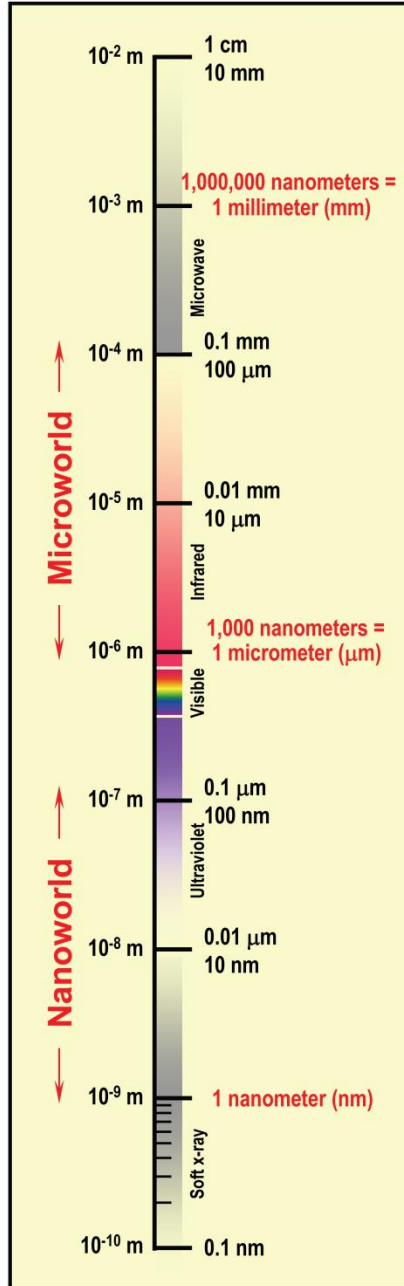
Atoms of silicon
spacing 0.078 nm



Ant
~5 mm



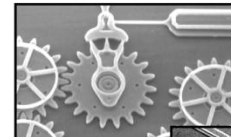
Fly ash
~10-20 μm



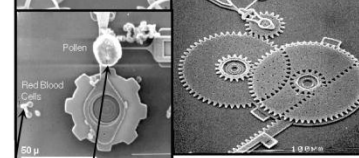
Things Manmade



Head of a pin
1-2 mm

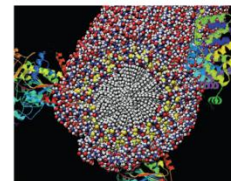
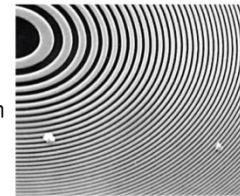


MicroElectroMechanical (MEMS) devices
10-100 μm wide

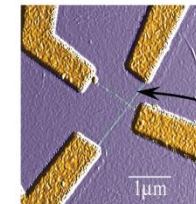


Pollen grain
Red blood cells

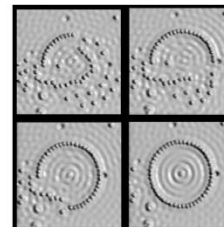
Zone plate x-ray "lens"
Outer ring spacing ~35 nm



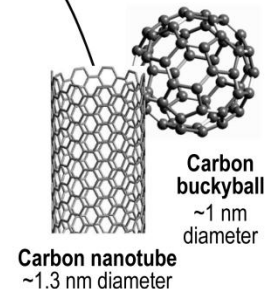
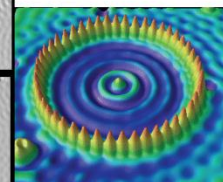
Self-assembled,
Nature-inspired structure
Many 10s of nm



Nanotube electrode



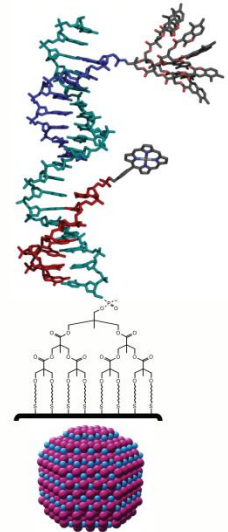
Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface
positioned one at a time with an STM tip
Corral diameter 14 nm



Carbon nanotube
~1.3 nm diameter

Carbon buckyball
~1 nm diameter

The Challenge

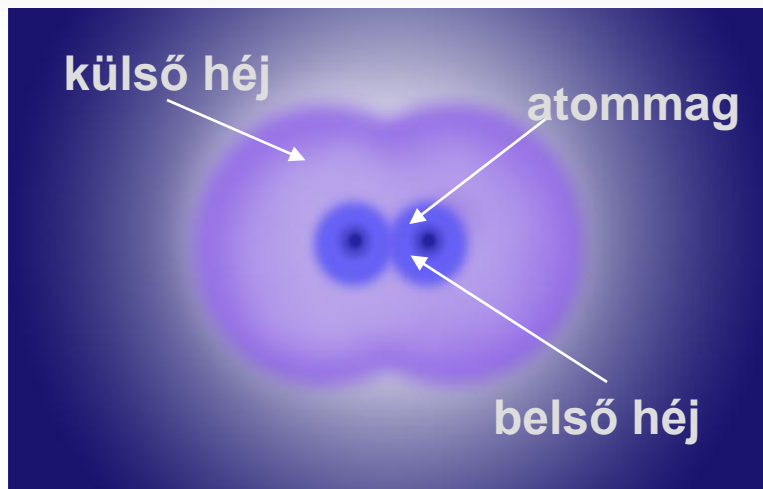


Fabricate and combine nanoscale building blocks to make useful devices, e.g., a photosynthetic reaction center with integral semiconductor storage.

Atomi kölcsönhatások

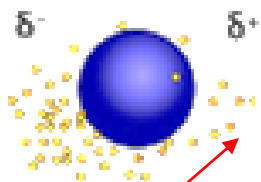
rövid távú
kölcsönhatás:
atommagok taszítása

(átfedő elektronfelhő leárnyékolja
a vonzást)



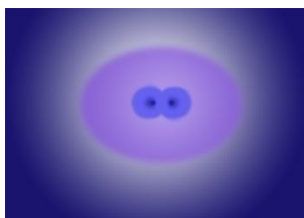
hosszú távú
kölcsönhatás:
coulomb-vonzás

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_A Q_B}{r}$$



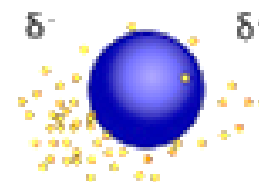
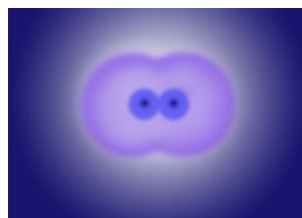
taszítás

(belső héj és atommagok)



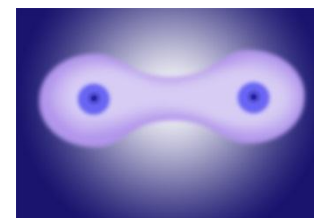
egyensúly

vonzás = taszítás

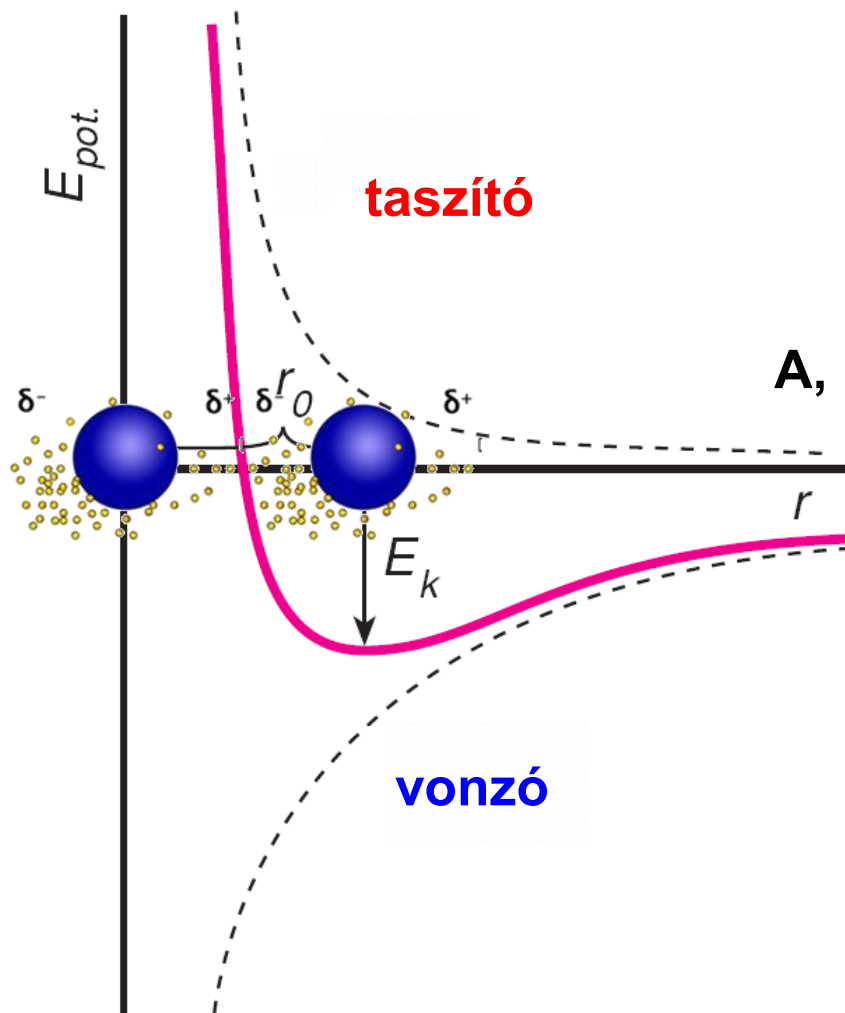


vonzás

(külső héj)



Atomi kölcsönhatások



$$E_{pot} = E_{vonzó} + E_{taszító}$$

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

A, B: kölcsönhatásra jellemző állandók

n (vonzó) < m (taszító)

r_0 : kötéstávolság

E_k : kötésenergia

Elsődleges kötések

2-6 eV/kötés

intramolekuláris

intermolekuláris

~100 kJ/mol

erős

elsődleges

gyenge

másodlagos

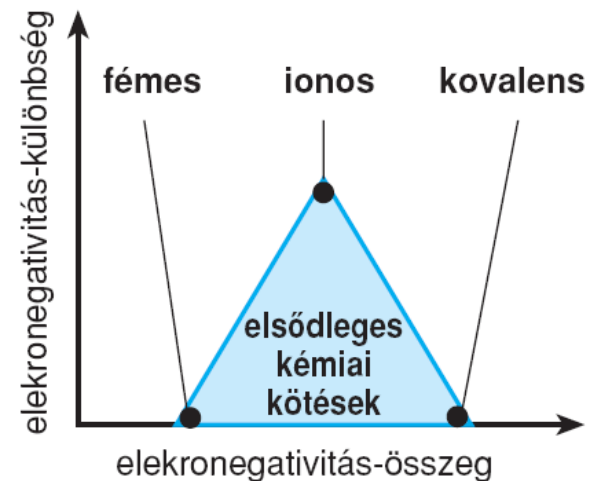
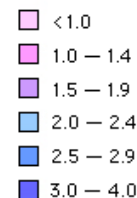
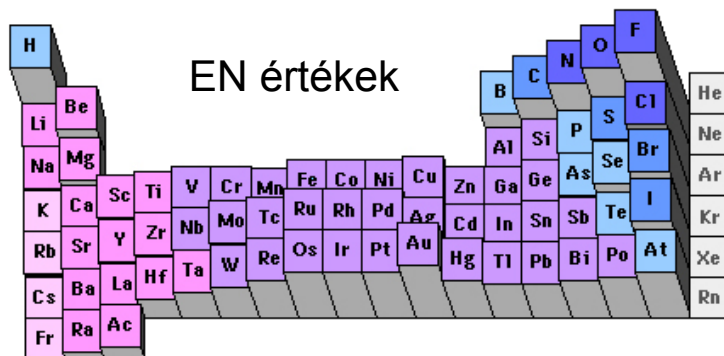
0.01-0.1 eV/kötés

- **kovalens:** közös elektronpályák a részt vevő atommagok körül
- **(fémek kötése: sokatomos rendszer)**
- **elektrosztatikus**
 - **ionos:** Coulomb-erők az ionok között
 - **dipólus jellegű töltéseloszlás**

kialakulásuk az
elektronegativitás
függvénye:

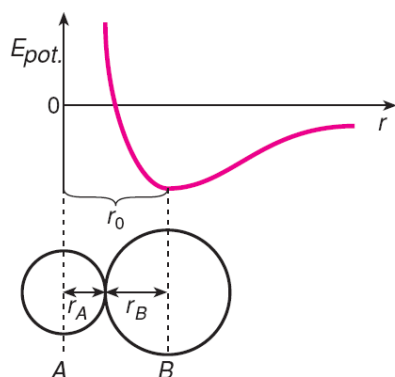
$$EN = (E_i + E_{ea}) / 2$$

(Mulliken)

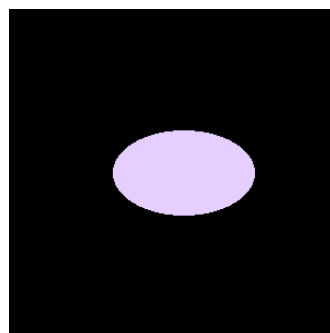


Másodlagos kötések 1

- **Van der Waals:** dipólusmomentum nélküli atomok (apoláris)
 - ideiglenesen kialakulhat dipólus, mely egy szomszédos molekulában dipólus kialakulását indukálja (**indukált dipól**)
 - **Van der Waals sugár:** $r_0 = r_A + r_B$



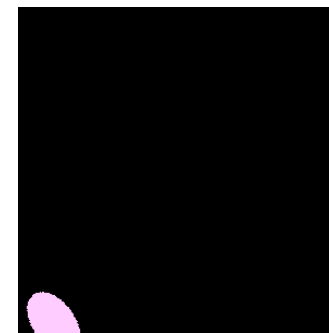
fluktuáció



ion-dipólus



indukált dipólus



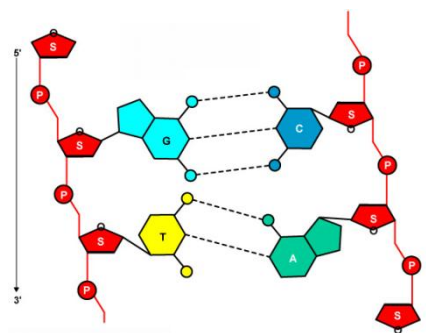
Kölcsönhatás	E_{pot} távolságfüggése	Átlagos kölcsönhatási energia (eV)
Ion-dipólus	$1/r^2$	0,1-0,2
Dipól-dipól	$1/r^3$	0,02
Diszperziós	$1/r^6$	0,02
Dipól-indukált dipól	$1/r^6$	0,01

Másodlagos kötések 2

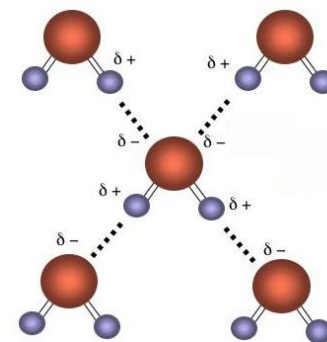
- **H-kötés:** a H-atom 2 nagy elektronegativitású atom (F, O, N) között létesít kapcsolatot

- $r \sim 0,23-0,35 \text{ nm}$

- $E \sim 0,2 \text{ eV}$

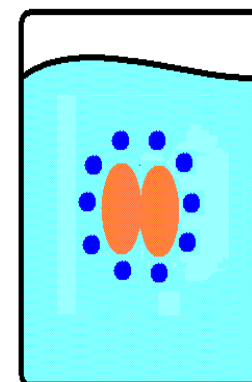
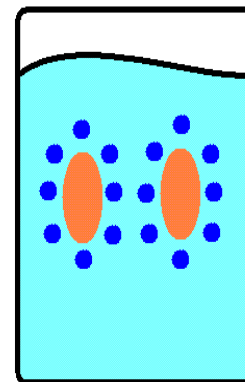


DNS



víz

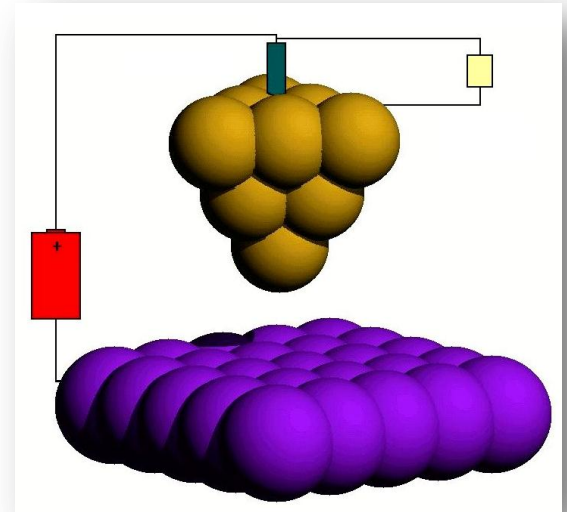
- **hidrofób kölcsönhatás:** gyenge Van der Waals kölcsönhatás lehetne, de ezt a hőmozgás felszakítaná ($kT \sim 0,025 \text{ eV}$)!
- rendezett vízmolekulák az apoláris molekula körül (minimális határfelület)



Tűszondás mikroszkópia - történet

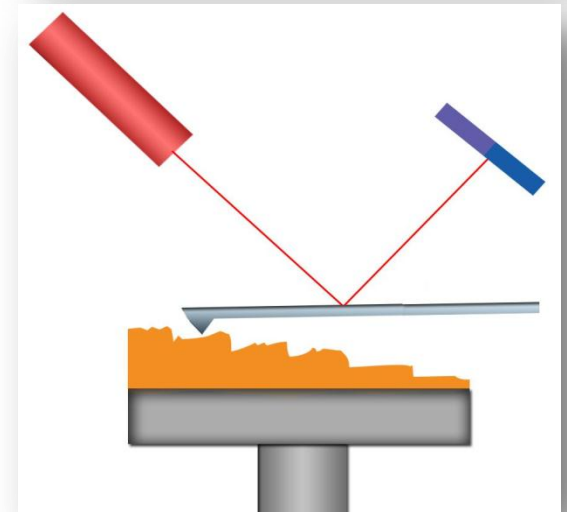
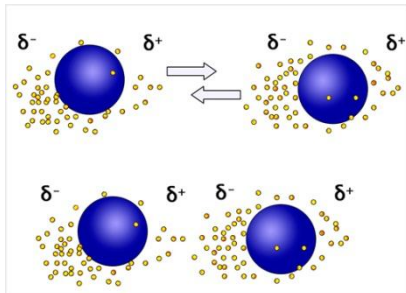
1981: Binning, Rohrer – IBM

- pásztázó alagútmikroszkóp



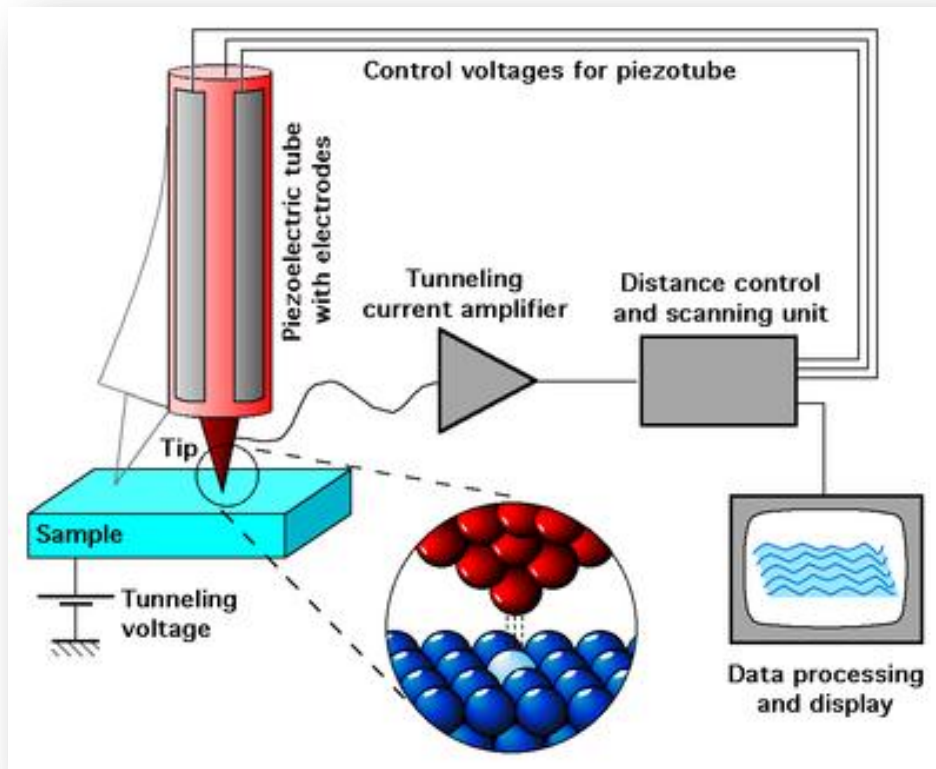
1986: Binning, Quate

- atomerő-mikroszkóp



Pásztázó alagútmikroszkóp

alagúteffektus: elektromos áram 2 egymáshoz közel levő vezető tulajdonságú atom között



$$I \sim e^{-\kappa z}$$

z : távolság (Z-tengely)

κ : $2,2 \text{ \AA}^{-1}$

$I \sim \text{nA}$

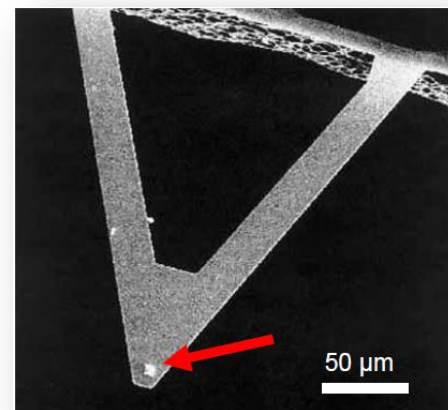
Atomerőmikroszkóp

cél: kihagyni a leképező lencserendszert és a fényt a közvetlen képalkotásból
(Abbé elv határozná meg a feloldási határt)

- **„do it yourself”:**

- **vékony, lágy tű („pontdetektor”)**

Van der Waals kölcsönhatás a tű és felszín között



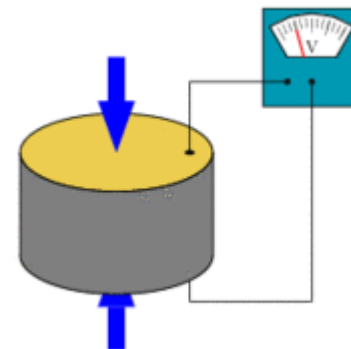
- **sima felszín**

tiszta, atomi simaságú

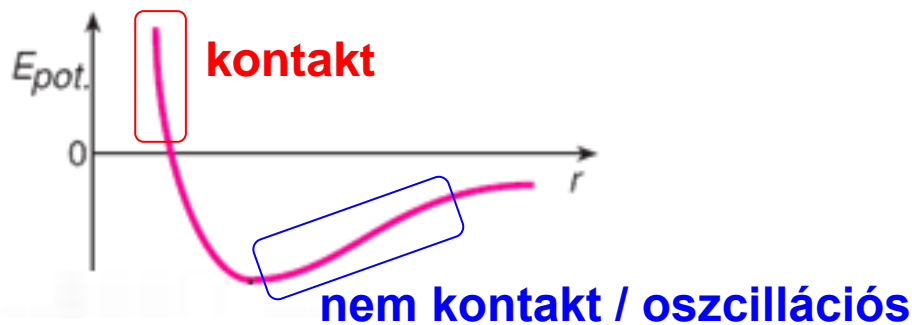
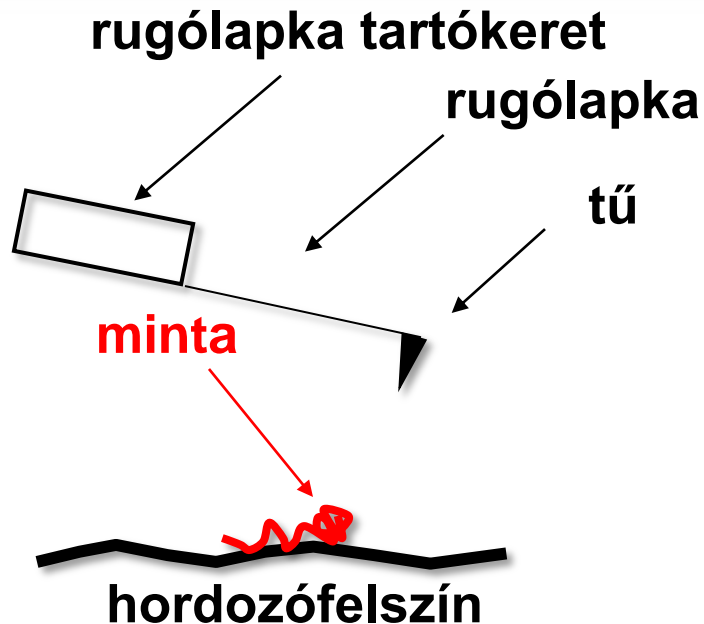


- **asztal: XYZ irányú mozgítás atomi lépésekben**

inverz piezoelektromos transzducerrel $\sim 1\text{\AA}$ lépésekben (= 0.1 nm)



Atomerőmikroszkóp (AFM)



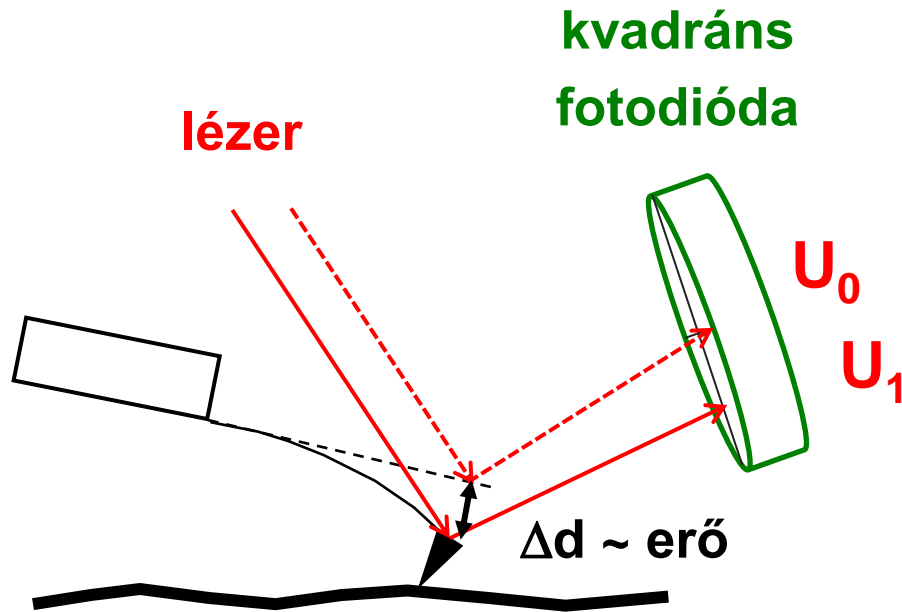
üzemmódok

- **kontakt**: a tű hozzáér a mintához; a rugólapka elhajlása a felszín topográfiájára enged következtetni
- **nem kontakt**: a tű a mintától távolabb oszcillál; a rezgési amplitúdó és sajátfrekvencia változik a minta hatására
- **oszcillációs**: a rugólapka a sajátfrekvenciájához közel rezeg; az amplitúdó változik a minta hatására

Atomerőmikroszkóp (AFM)

<http://personal.ph.surrey.ac.uk/~phs1ad/MAT/MAT/Scanning%20Probe%20Micorscopies/Atomic%20Force%20Microscopy/modes%5B1%5D.swf>

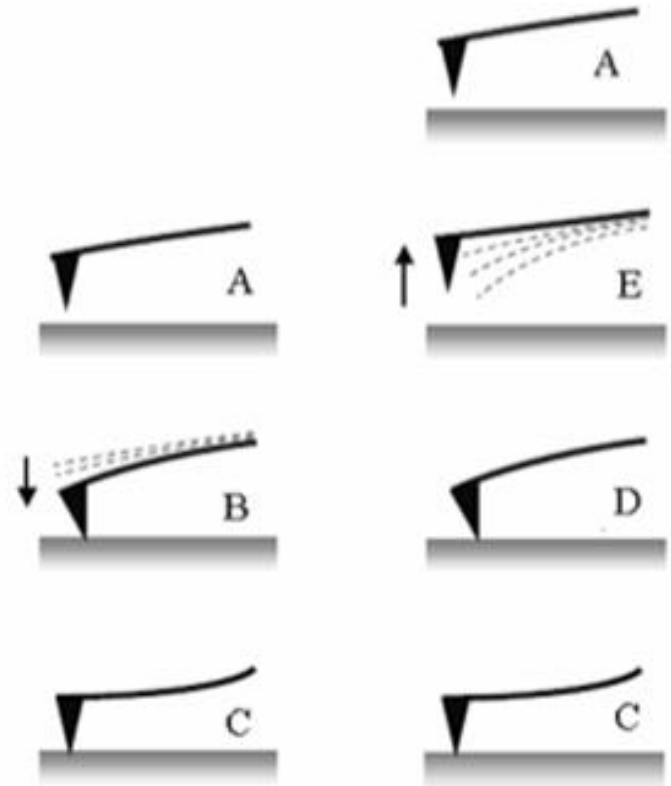
Kontakt üzemmód



$$F = D \Delta d \text{ (Hooke)}$$

Δd : rugólapka elhajlása

D : rugóállandó



felszín
megközelítése

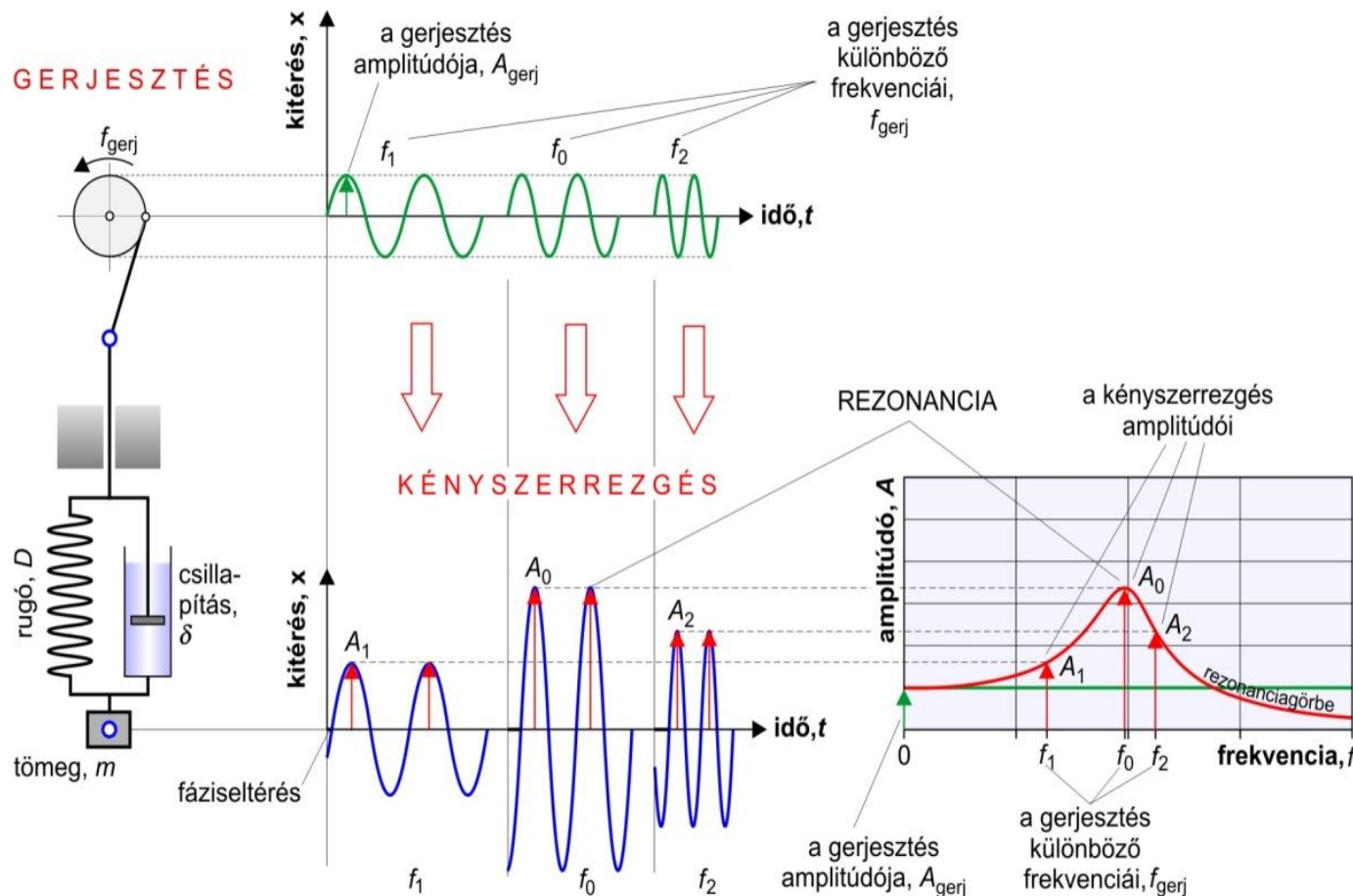
rugólapka
elemelése

Kontakt üzemmód

<http://personal.ph.surrey.ac.uk/~phs1ad/MAT/MAT/Scanning%20Probe%20Micorscopies/Atomic%20Force%20Microscopy/force-displacement%5B1%5D.swf>

Oscillációs üzemmód

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



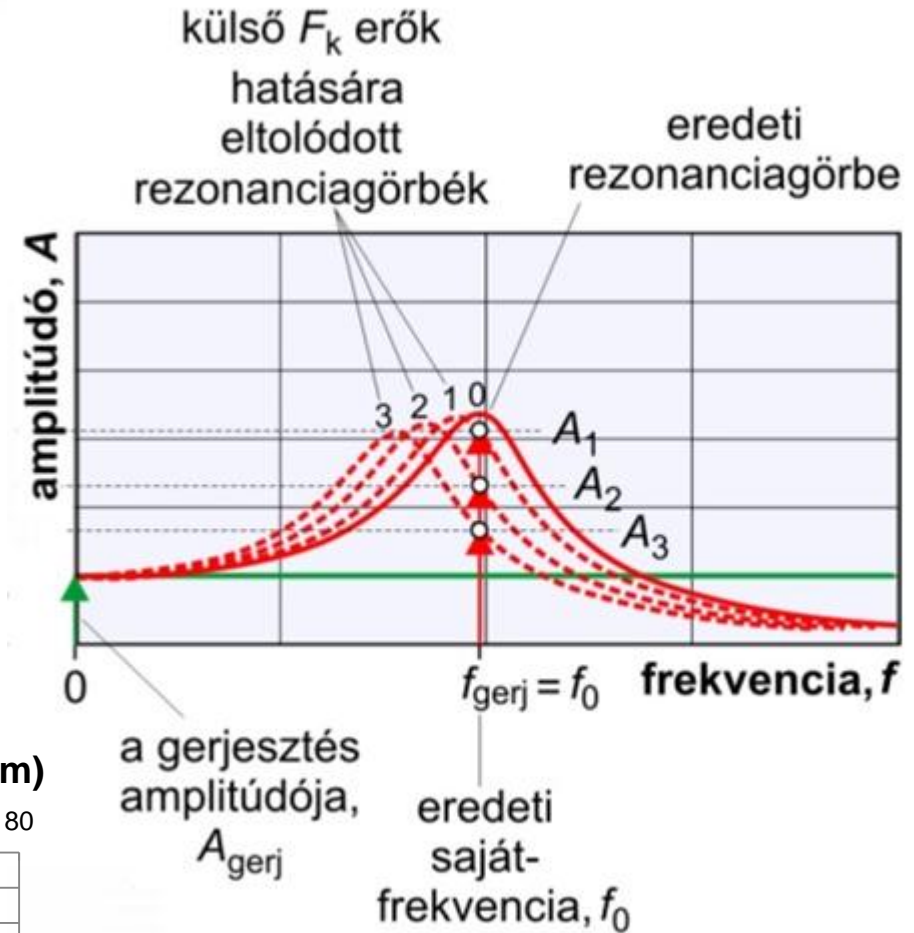
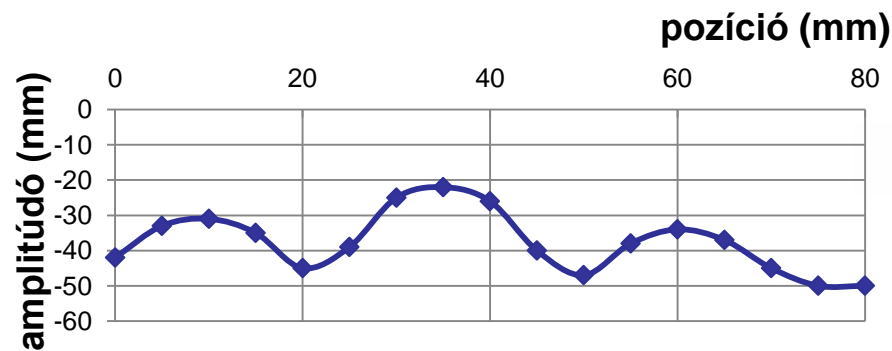
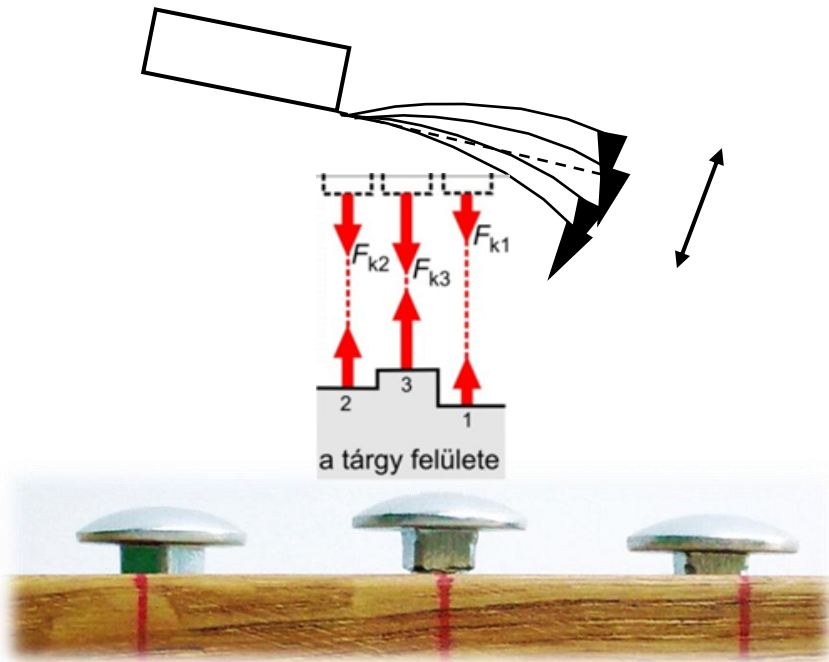
rezonancia az orvostudományban: (példák)

- fényabszorpció



- MRI: mágneses magrezonanciás képalkotás
- FRET: fluoreszcencia rezonancia energiatranszfer

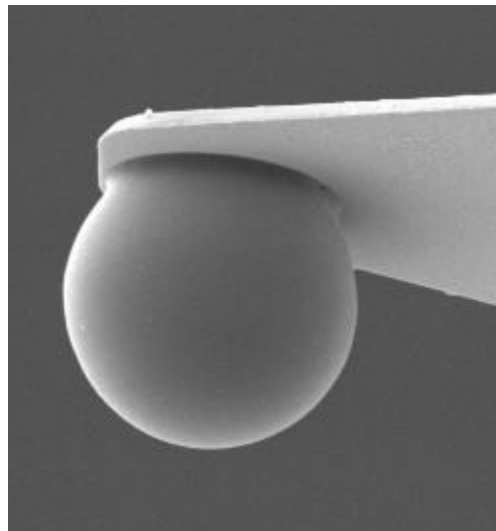
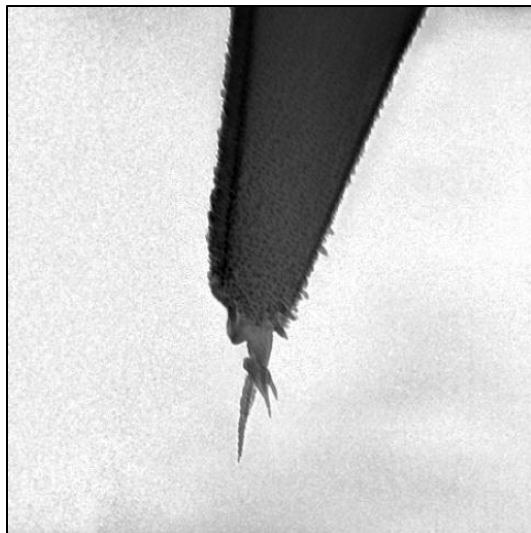
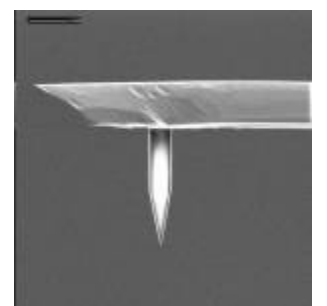
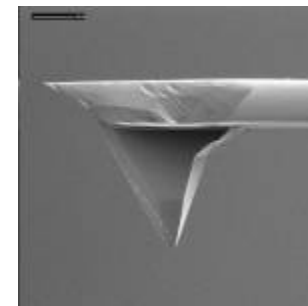
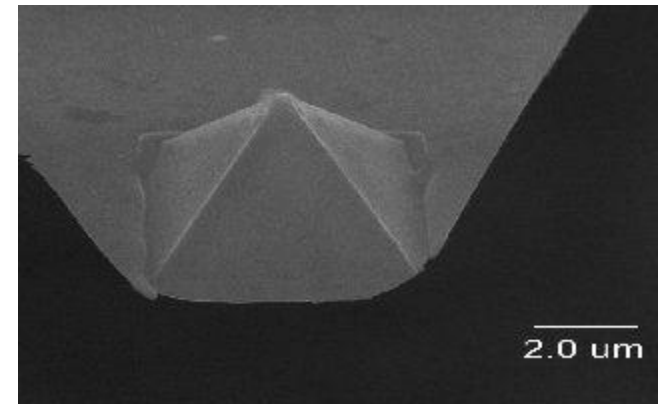
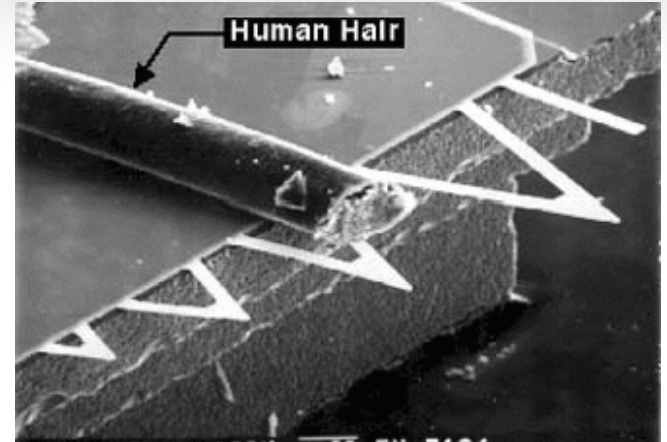
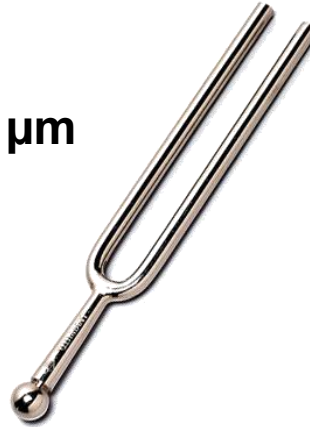
Oszcillációs üzemmód



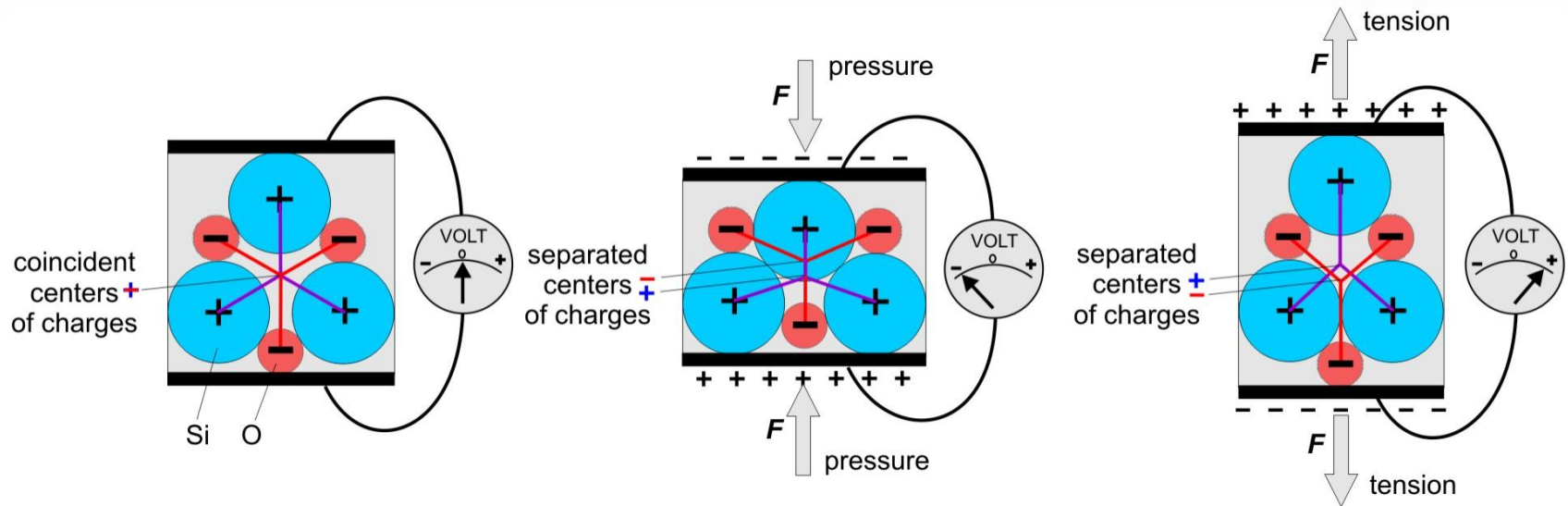
$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Rugólapkák

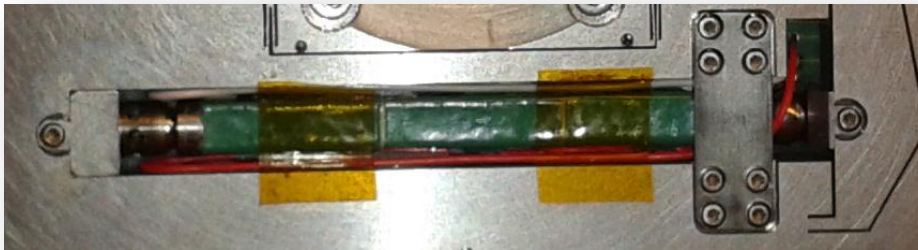
- anyag: szilícium-nitrid (lehet funkcionáliszt)
- görbületi sugár: 0,1 nm- 100 μm
- $D \sim 0,1\text{-}10 \text{ N/m}$
- $f_0 \sim 50\text{-}500 \text{ kHz}$



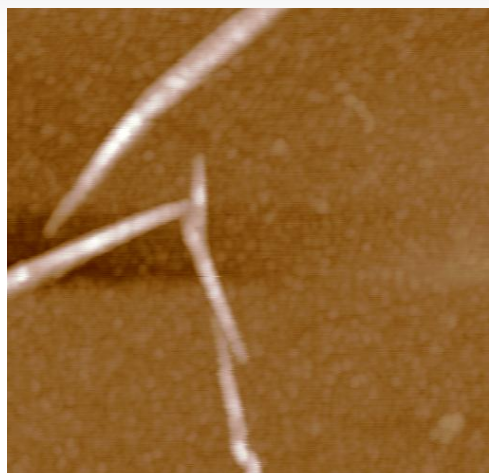
Pásztázás elve: piezoelektromosság



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



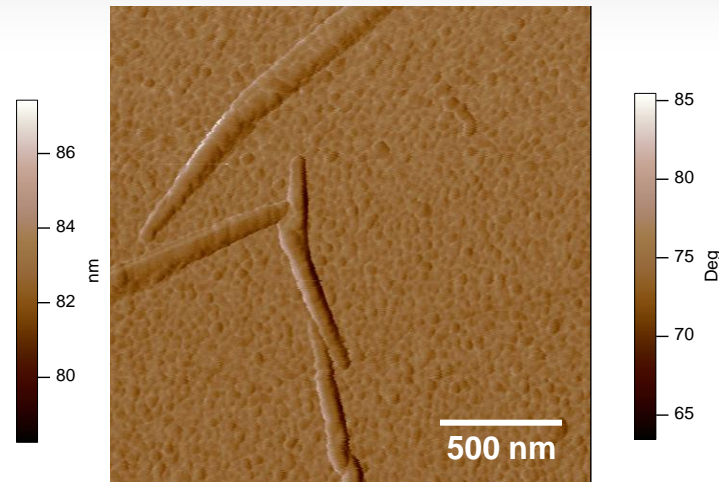
Képkotás, felbontás



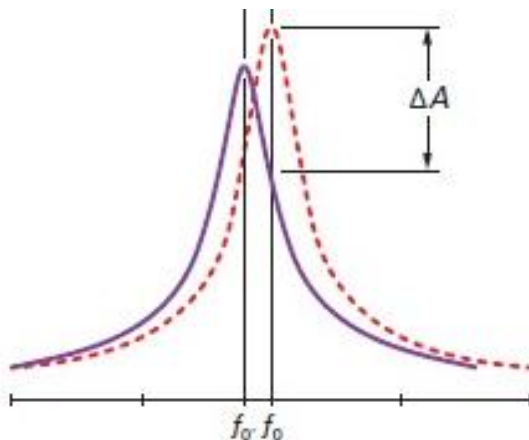
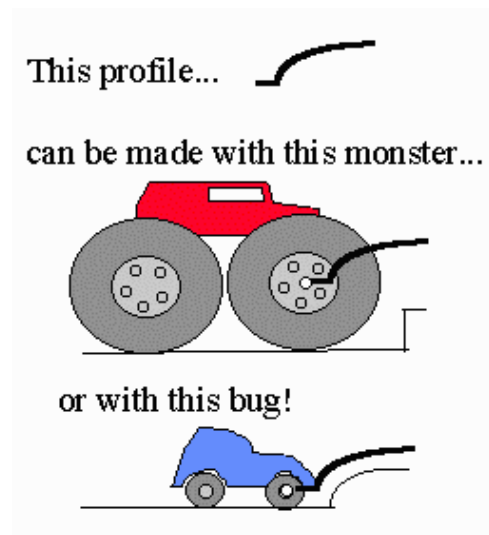
magasság kontraszt



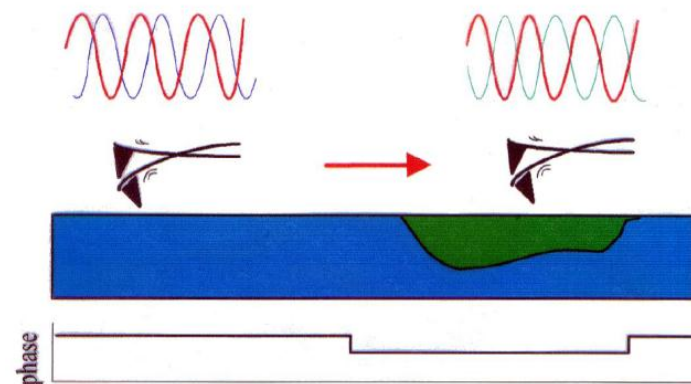
amplitúdó kontraszt



fázis kontraszt



külső erők jelenlétében
„elhangolódó” rezonanciagörbe

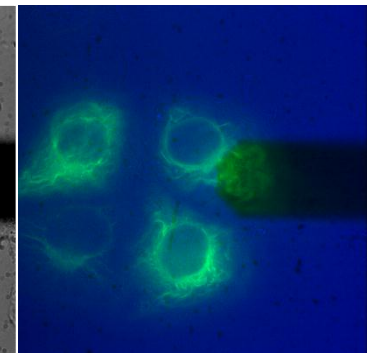
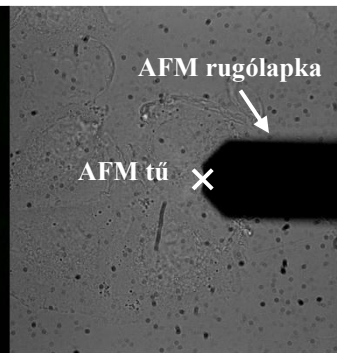
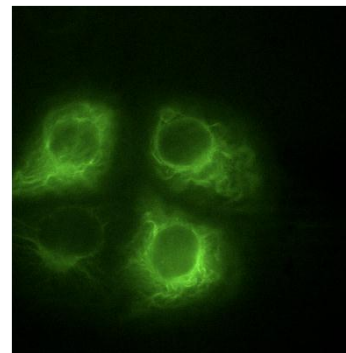
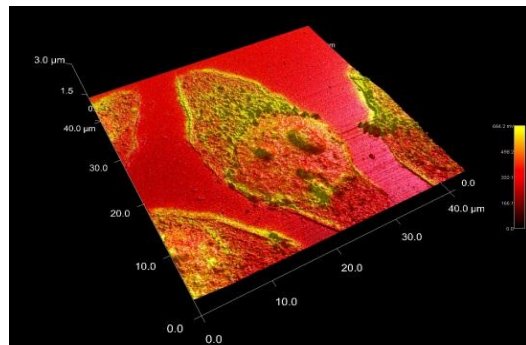
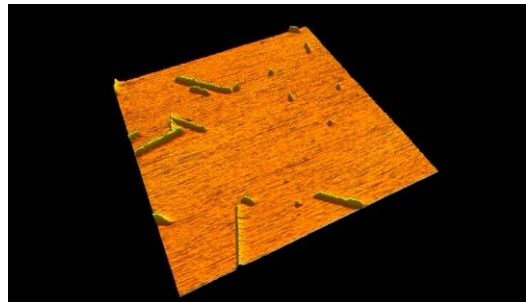
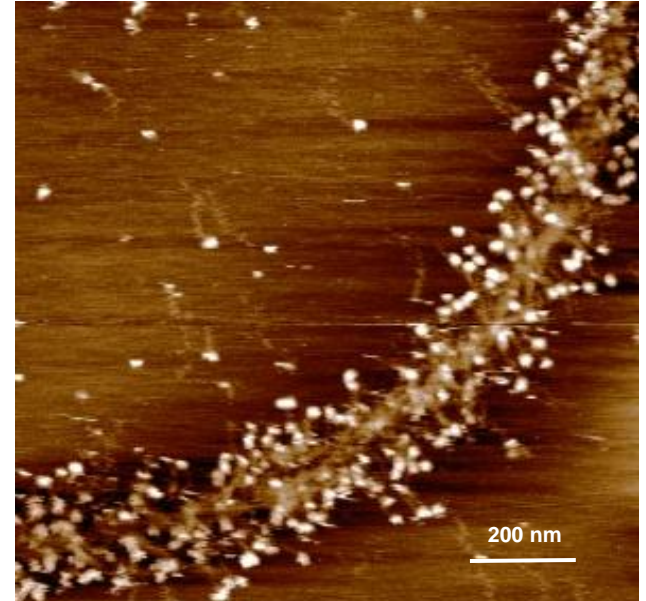
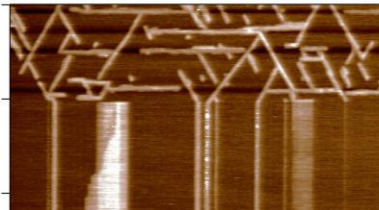
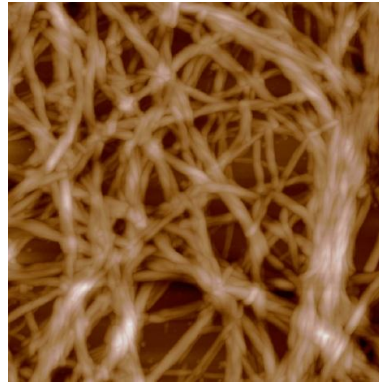
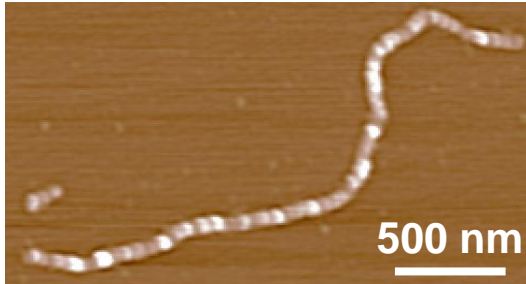


gerjesztő elektromos jel és a rugólapka
sajátrezgésének fáziskülönbsége

Leképezési artefaktok

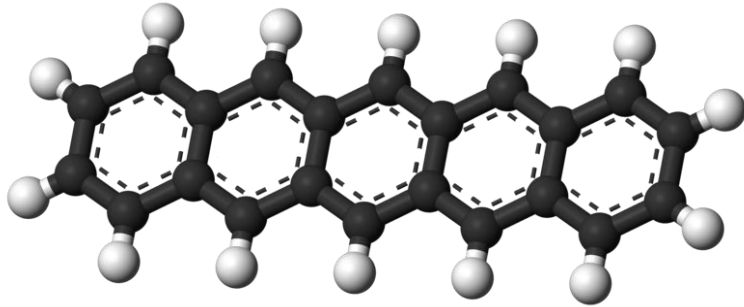
<http://personal.ph.surrey.ac.uk/~phs1ad/MAT/MAT/Scanning%20Probe%20Micorscopies/Atomic%20Force%20Microscopy/sharp%2520v%2520blunt%2520tip%5B1%5D.swf>

Intézetünkben született képek...

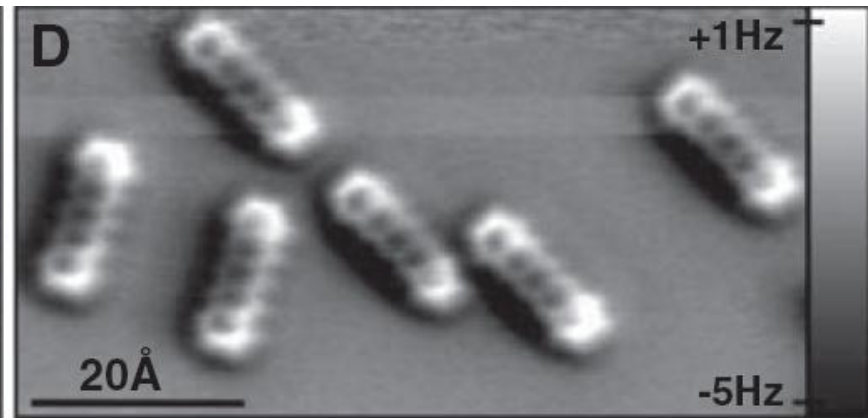
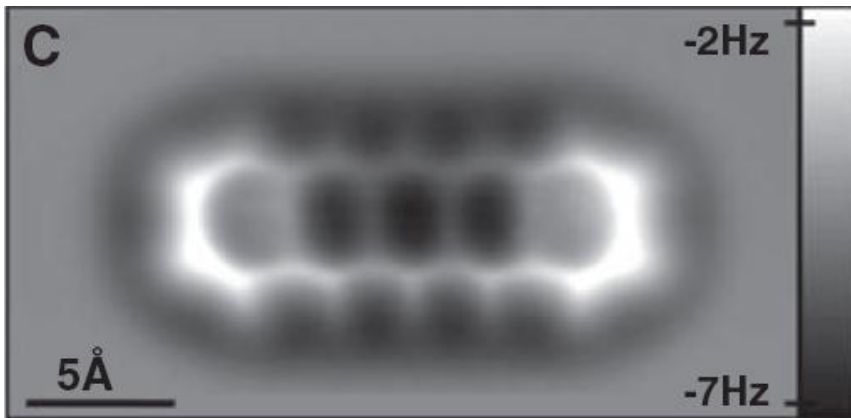


Pentacén molekula

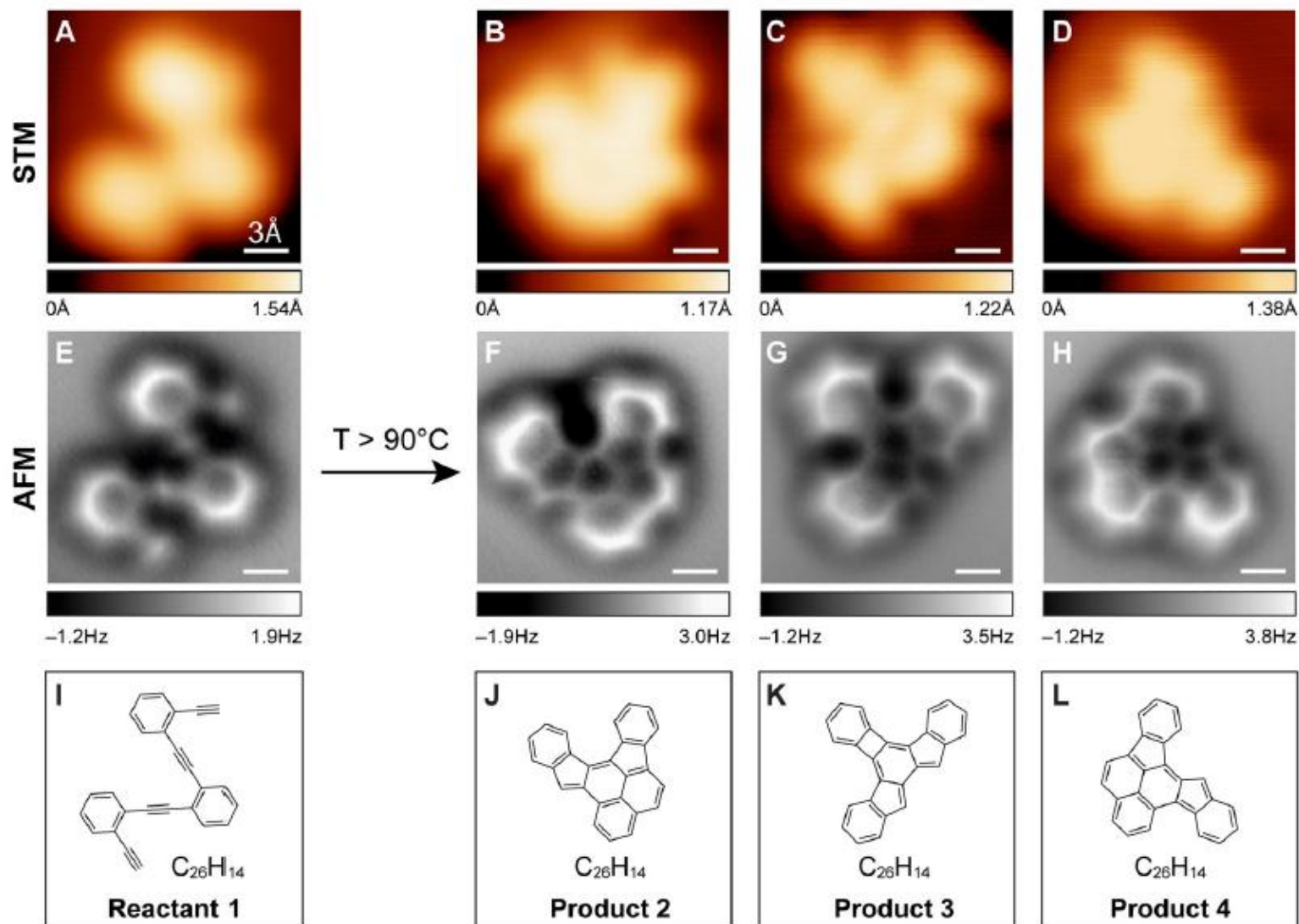
STM



AFM (CO a hegy végén)



Kémiai reakciók vizualizálása

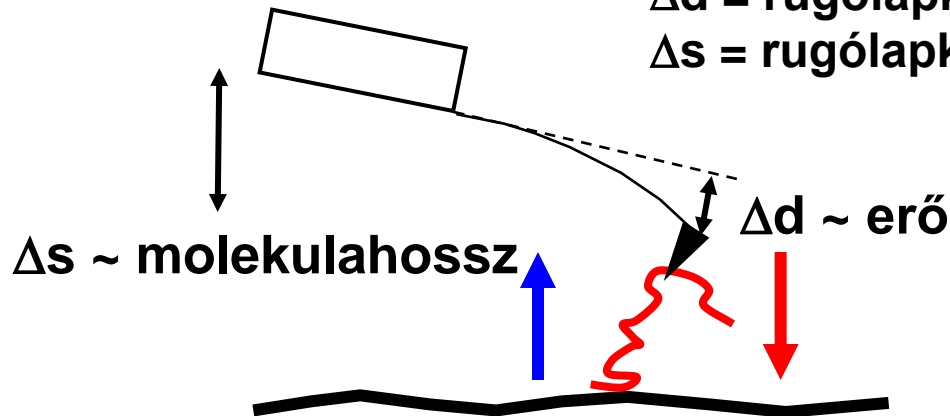


Erőmérés AFM segítségével

$$F = D \Delta d$$

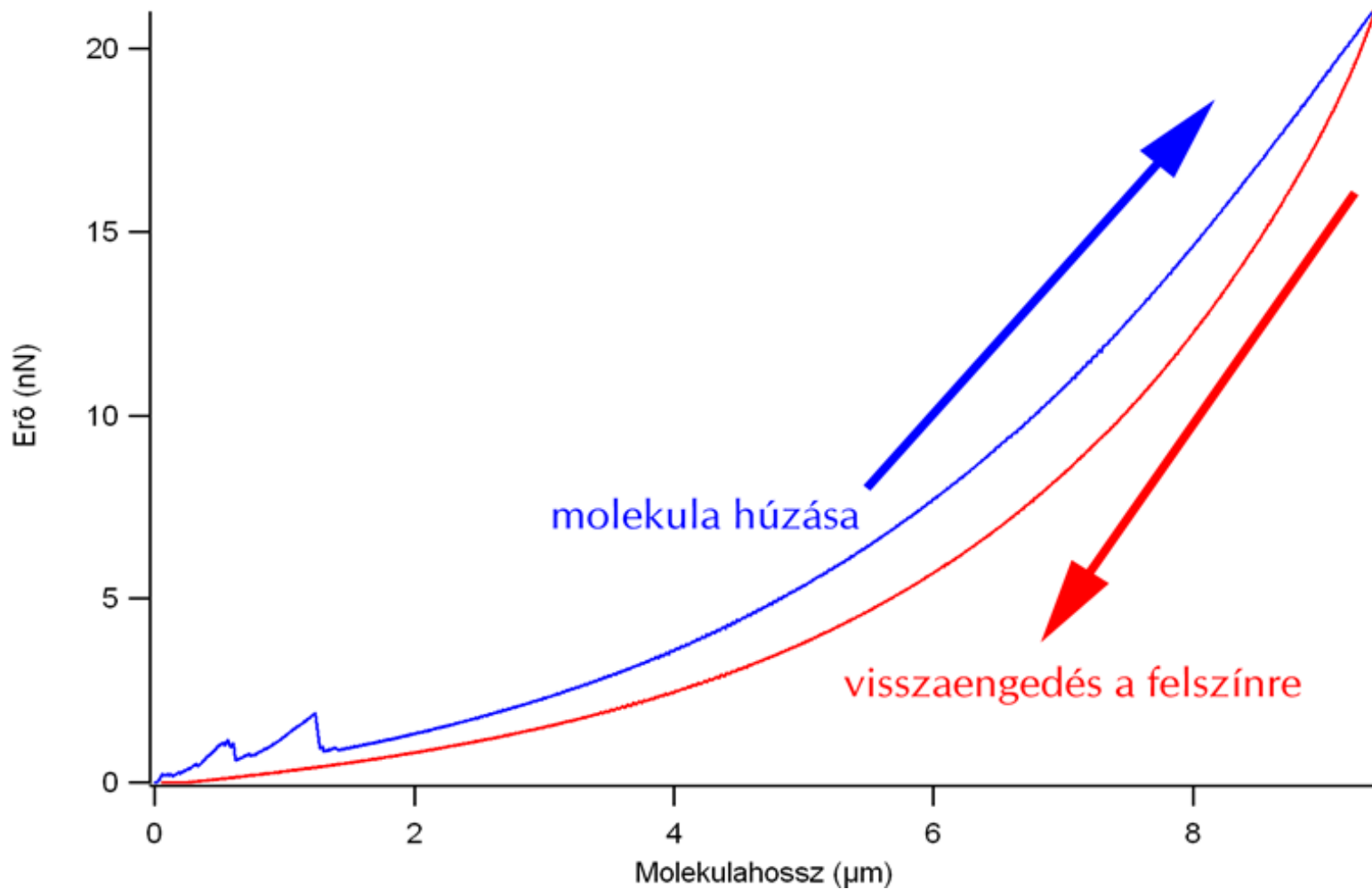
Δd = rugólapka elhajlása

Δs = rugólapka emelkedése

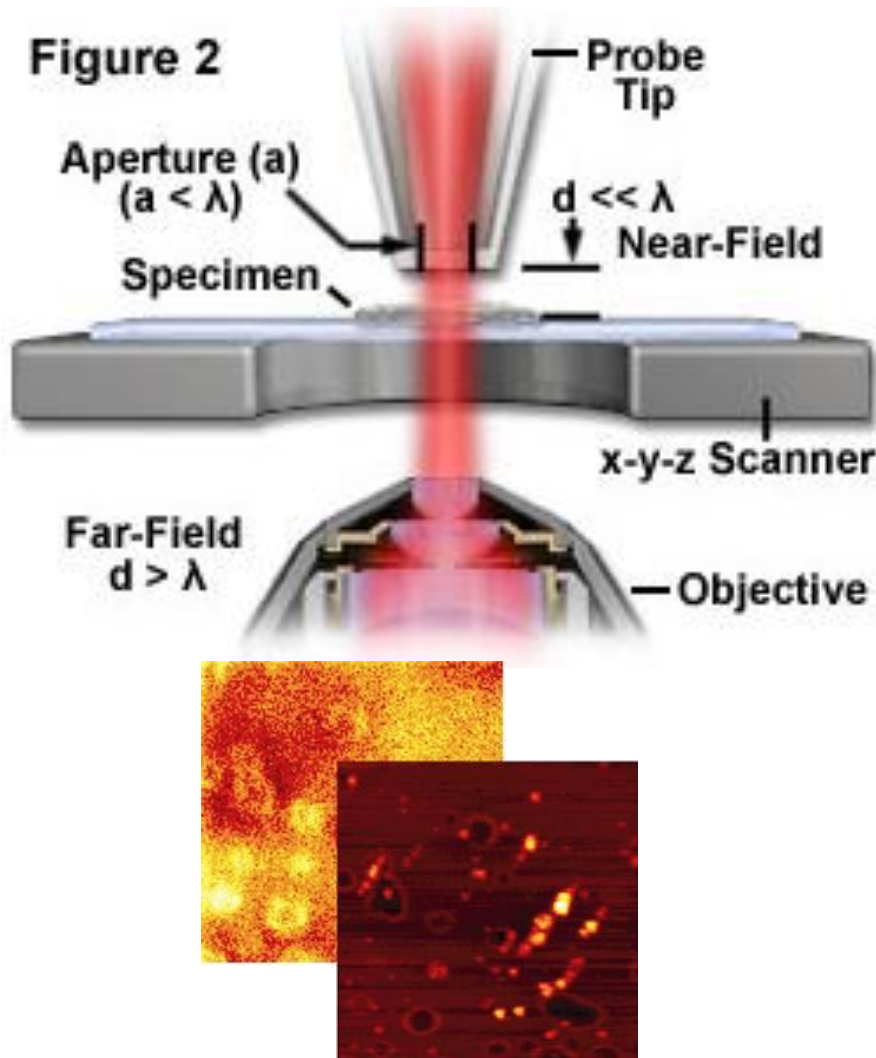


erőhatás típusa	példa	felszakításhoz szükséges erő
kovalens kötés felszakítása	C-C	≈ 1600 pN
nemkovalens kötés felszakítása	biotin / sztreptavidin	≈ 160 pN
gyenge kötés felszakítása	hidrogénkötés	≈ 4 pN
megnyújtása dsDNS	to 50% relative extension	0,1 pN
molekuláris motor által kifejtett erő	kinezin „sétálása” a mikrotubuluson	5 pN (maximum)

AFM-es rugalmasságmérés



NSOM (Near Field Scanning Optical Microscopy)



- üvegszálask optika (tű)
- lézeres megvilágítás (gerjesztés)
- nyalábátmérő: $a < \lambda$
- tűhöz közel („közeli mező”)
nem kell számolni a diffrakcióval
- 30-100 nm-es felbontás
- detektor (hagyományos objektív) a „távoli mezőben”

Pásztázó mikroszkópok családfája

Scanning Thermal Microscopy (SThM)

Scanning Capacitance Microscopy (SCM)

Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM)

Scanning Force Microscopy (SFM)

Atomic Force Microscopy (AFM)

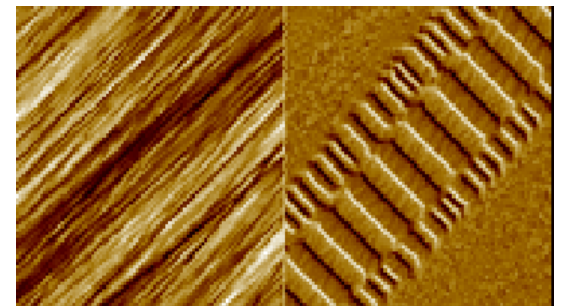
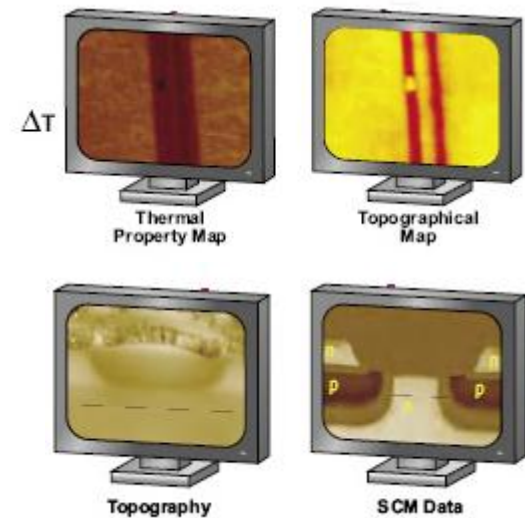
Lateral Force Microscopy (LFM)

Electrical Force Microscopy (EFM)

Chemical Force Microscopy (CFM)

Magnetic Force Microscopy (MFM)

Scanning Tunneling Microscopy (STM)



MFM: sáv egy merevlemezen

Köszönöm a figyelmet!

