

Linnulennuline ülevaade kursusest

Sissejuhatus ainesse

- Molekulid aatomitest

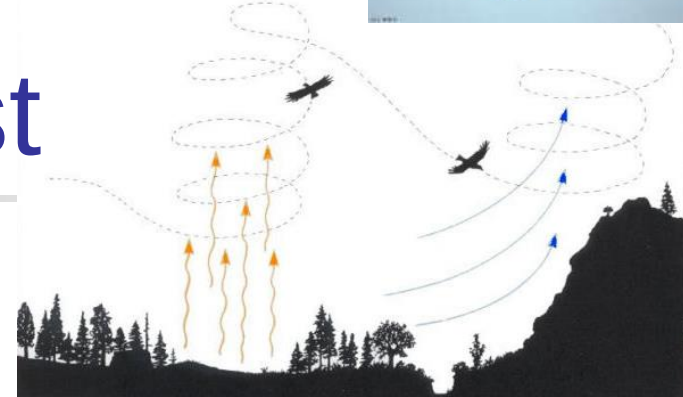
- Aatomi kvantmudel. Tunneleefekt
- Elektronorbitaalid
- Pauli tõrjutusprintsip ja elektronkonfiguratsioonid
- Keemilise sideme olemus
- Molekulidevahelised jõud
- Ainete uurimine nende spektrite kaudu

- Lausaine

- Termodünaamika alused

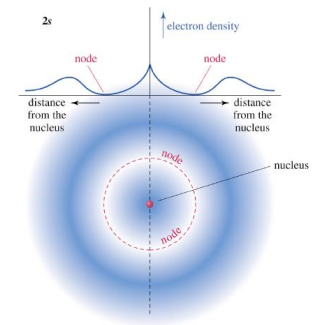
- Bioenergeetika alused

Soaring Flight

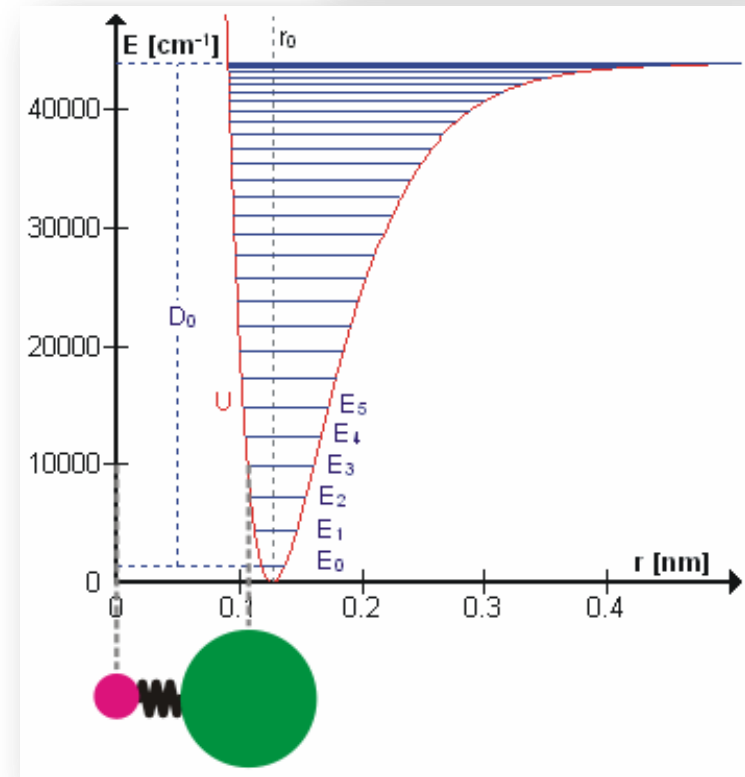


- Kursuse eesmärgiks on anda ettekujutus molekulaarse (sh bioloogilise) aine ehitusest ja funktsioneerimise üldistest seaduspärasustest
- Bioloogilise füüsika sügavam eesmärk on uurida füüsika põhipostulaatide kehtivust ja asjakohasust bioloogiliste küsimuste lahendamisel

Kvantfüüsika olulisim rakendus: Aatomite (st aine) ehitus



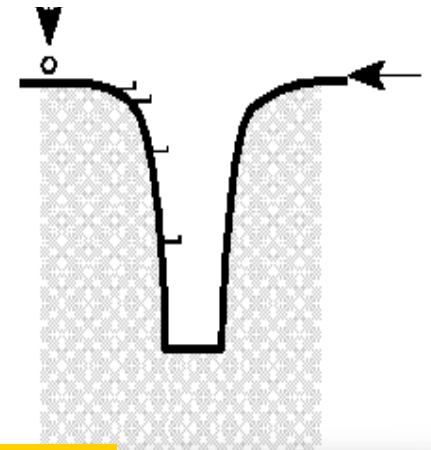
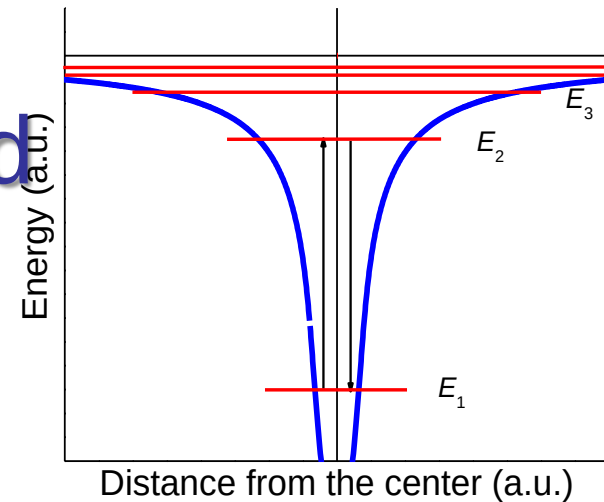
- Aatomite stabiilsus tuleneb Heisenbergi määramatuse ja (Pauli tõrjutuse) printsiibist
- Elektroni langedes tuumale väheneb tema positsiooni määramatus, kuid proportsionaalselt suureneb tema impulssi määramatus, mis sunnib elektroni tagasi suuremasse ruumipiirkonda
- Sama asjaoluga oli seotud võnkumiste nullenergia olemasolu



Klassikalise ja kvantpendli energia sõltuvus tasakaaluasendist kõrvalekaldest

Elektron aatomis omab vaid kindlaid diskreetseid energiasid

- Piiratud ruumiosas liikuva osakese spekter on diskreetne
- Aatomis on elektroni liikumine piiratud tuuma positiivse elektriväljaga (kuloniline väli ja jõud)
- Aatomi tuuma ja elektroni vaheline interaktsiooni potentsiaalne energia moodustab (klassikalises kujunduses) leetri (potentsiaaliaugu)
 - võrreldav golfiauguga Maa gravitatsioonilises potentsiaaliväljas
- Erinevalt golfipallist, mis langeb augu põhja, jääb elektron potentsiaaliaugu kohale „hõljuma“, omades vaid teatud diskreetseid energiasid
- Ka kõige madalama energiaga kvantolek omab lõplikku kin energiat



Klassikaline osake

$$E_{kogu} = PE + KE$$

$$E_{kogu} = PE, \text{ kui } KE = 0$$

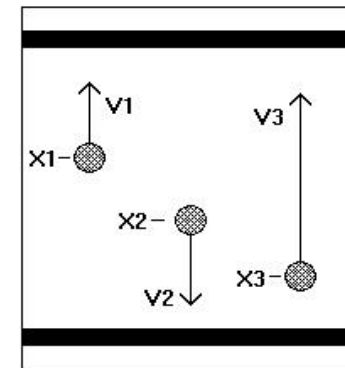
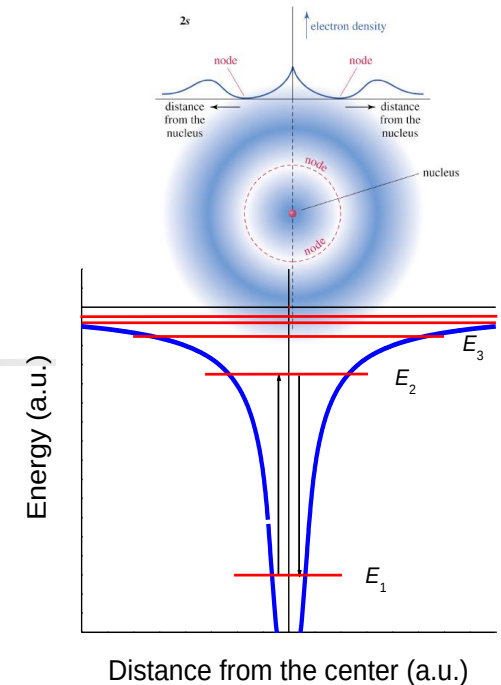
Kvantosakese min energia

$$E_{kogu} = PE + 0 - \text{energia}$$

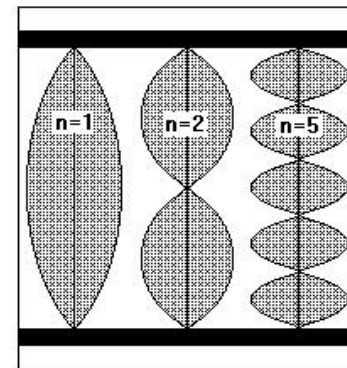


Lained sulustatud ruumipiirkonnas

- Elektron kui duaalne osake evib samaaegselt laine omadusi
- Potentsiaalse energiaga piiratud (ütlemes sulustatud) ruumiosas kinnihoitavad lained on seisvad lained
- Nende lainete amplituudi mooduli ruut annab tõenäosuse elektroni leidmiseks aatomis antud kohas ja ajahetkel
- Seisvaid laineid iseloomustavad
 - diskreetsed energiad, st energia kvantiseerimine (sama nii klassikalises kui kvantmehaanilises pildis)
 - 0-amplituud keskkonna piiril (klassikalisel juhul), kvantmehaaniline (Heisenbergi) täpsustus: väga väike amplituud



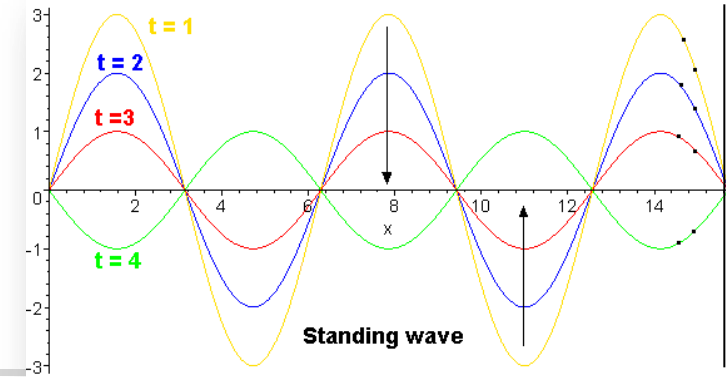
Klassikalist osakest iseloomustab koordinaat ja impulss



Sulustatud kvantosakest kindla energiaga seisvad lained (nende superspositsioon)

Kordame: Seisvad lained

ühes ruumimõõtnes (x)



- Tekkimist saab ette kujutada liites 2 ühesugust, kuid vastassuunas levivat lainet

$$A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) + A \cos \omega \left(t + \frac{x}{c} \right)$$

$$= 2A \cos \left(\frac{\omega x}{c} \right) \cos \omega t$$

$$\Psi(x, t) = A(x) \cos \omega t$$

Üldjuhul

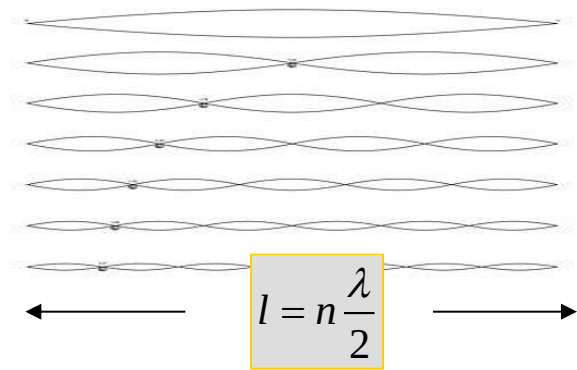
$$\Psi(r, t) = \psi(r) T(t)$$

Kasutatud on:

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \cos \frac{\alpha + \beta}{2}$$

- Seisev laine on keskkonna võnkuv olek ehk mood
- Seisva laine faas ωt ei sisalda ruumikoordinaati ja sõltub vaid ajast
- Seetõttu ei kanna ta edasi energiat ($p=0$), küll aga omab seda
- Iga laine osake võngub ajas üles-alla. $\cos \omega t$ määrab seega laine hetkeamplituudi
- Amplituudi jaotus pikki ruumikoordinaati $A(x)$ iseloomustab moodi kuju mis sõltub (ääre)tingimustest
- Hetkel kui igas ruumipunktis on laine amplituud 0, on kogu seisva laine energia salvestunud E_{kin} , max amplituudi hetkel aga E_{pot} kujul

Seisvaid laineid iseloomustavad



- Paisud e maksimaalne amplituud
- Sõlmed (*node*) ehk minimaalne amplituud (mis on 0)
- Amplituudi märgi muutumine, mis toimub paigalseisvates sõlmedes
- Võnkeenergia diskreetsus (kvantiseeritus)

$$v = \frac{c}{\lambda}; \quad \lambda = 2l$$

$$v = \frac{c}{2l}; \frac{2c}{2l}; \frac{3c}{2l}; \frac{4c}{2l} \dots \frac{nc}{2l}$$

- c tähistab siin laine levimiskiirust keskkonnas
- l - sulustatud piirkonna laius
- Muusikas räägitakse põhitoonist ja ülemtoonidest ehk harmoonilistest (ka harmoonikutest)
- Oktav (ka oktaav) tähistab füüsikas sageduste 2-x suhet

Lainemehaanika põhivõrrand: Schrödingeri võrrand

Legend räägib, et selle võrrandi kritseldas noor Erwin oma kallimat oodates kohviku salvrätikule.

- Schrödingeri võrrand on teist järku diferentsiaalvõrrand
- Tema lahendiks on lainefunktsioon, mis kirjeldab osakest kui seisvat lainet potentsiaaliaugus
- Võnkumise võrrand lahendub vaid diskreetsete energiatega E korral
 - Seisvate lainete oluline parameeter pole mitte kiirus, vaid energia
- Seisva laine puhul huvitab meid vaid tema statsionaarne ruumiline kuju ehk mood, mis ajas ei muutu
 - Üldjuhul võib mood ajas muutuda
- Lainete konkreetne kuju sõltub potentsiaalse energia käitumisest ruumis

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

$$\nabla^2 = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

vrđ vōnkevōrrandiga $\frac{d^2}{dt^2} x + \omega^2 x = 0$

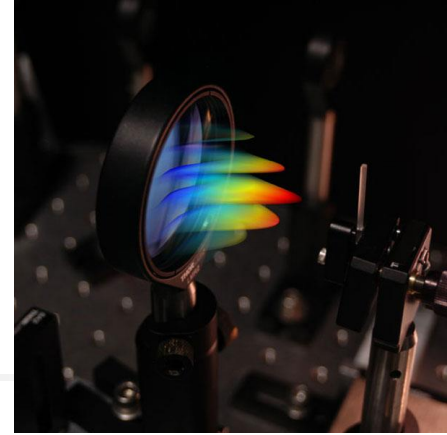
Asendades :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{h}{mv}; \quad \frac{mv^2}{2} = E_k = E - E_p$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0$$

- Laine arv k mõõdab lainete arvu pikkusühikus ja on seotud nende impulsiga, $p = \hbar k$

Lainefunktsioon ja tema tõenäosuse tihedus



- Lainefunktsioon (ei oma füüsikalist tähendust)

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t)$$

- Tõenäosuse tihedus on normeeritud üle ruumi ja aja

$$\begin{aligned} |\Psi|^2 \\ \Psi^2 dV dt \\ \iint \Psi^2 dV dt = 1 \end{aligned}$$

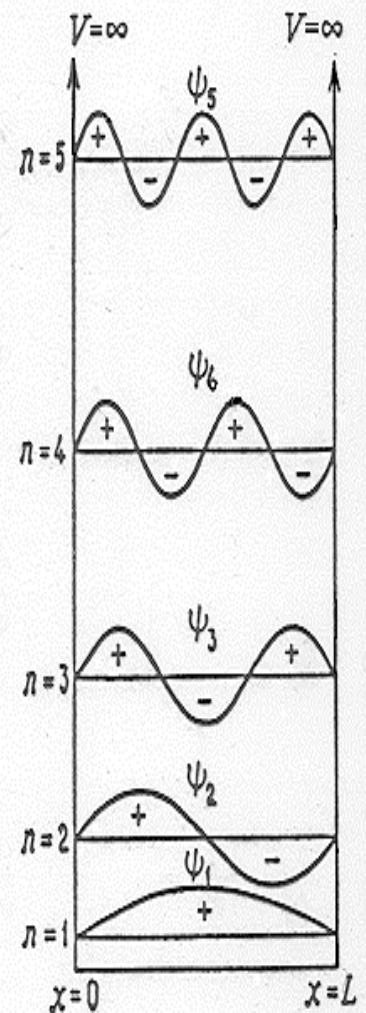
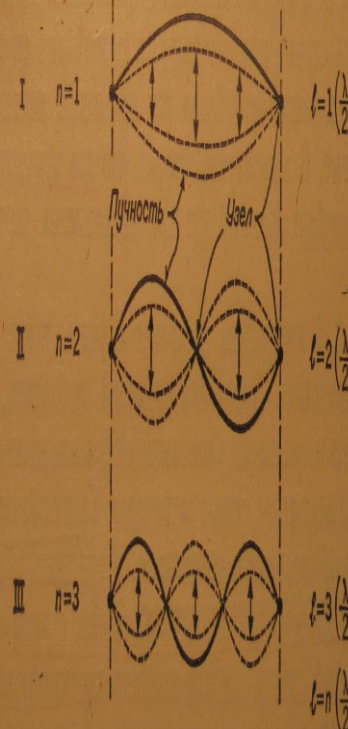
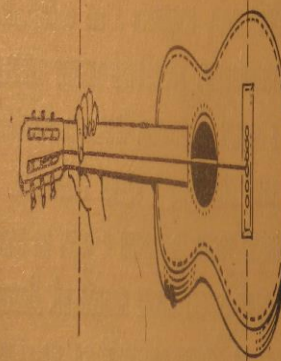
The wavefunction of a photon, containing all the information about it at any given time.
Courtesy: Lundeen & Bamber

- Lainefunktsiooni teades on põhimõtteliselt võimalik välja rehendada kõik süsteemi iseloomustavad füüsikalised karakteristikud (sh tema energia, impulss, pöördimpulss, kuju ruumis jne)
- Tehniliselt mõttes polegi kvantmehaanika midagi muud, kui võtete kogum antud süsteemi iseloomustava lainefunktsiooni leidmiseks

Seisvad lained 1-s ruumimõõtnes

Klassikaline pilt

Kvantpilt lõpmatult sügava ja laiausega L potentsiaalaugu korral



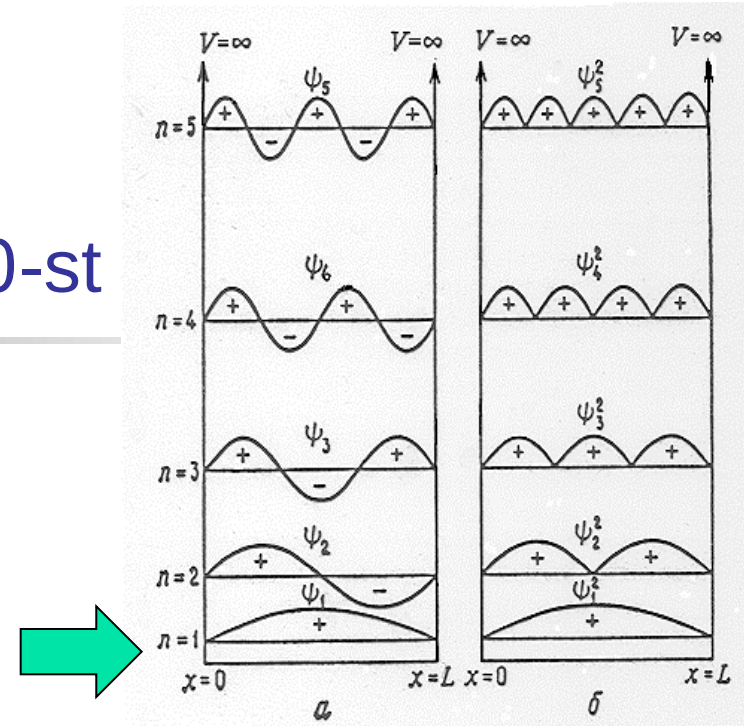
$$E_n \propto \frac{n^2}{L^2}$$

- Ruumiliselt piiratud e sulustatud keskkondades lained ei levi, kuigi keskkonna osakesed osalevad perioodilises võnkeliikumises - seisvates lainetes
- Ruumiliselt piiratud keskkond toetab vaid teatud sagedusi (nn resonantssagedusi) ja nendega seotud lainepikkusi
- Siit siis energia diskreetsus
- Resonantsi tingimuseks on, et piirkonda mahub täpselt täisarv n korda poollaineid (kvantteoorias nimetatakse n kvantarvuks)
- Seda tingib asjaolu, et keskkonna piiril peab laine amplituud olema 0 või väga väike (vastavalt klassikalise või kvantvõnkumise ääritingimusele)

Paneme tähele:

Null-energia väärtus erineb 0-st

- Määramatuse printsiibist tuleneb asjaolu, et **kõikides süsteemides** kõige alumise nivoo energia erineb 0-st
- See nn null-energia tähendab, et kvantosakesel on alati mingi lõplik kineetiline energia ja isegi $T=0$ K puhul ei seisa ta paigal
 - Liikumine on materiaa põhiomadus!
- Null-energial puudub analoog klassikalises füüsikas



Heisenbergi järgi

$$\Delta x = L$$

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2L}$$

$$\Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

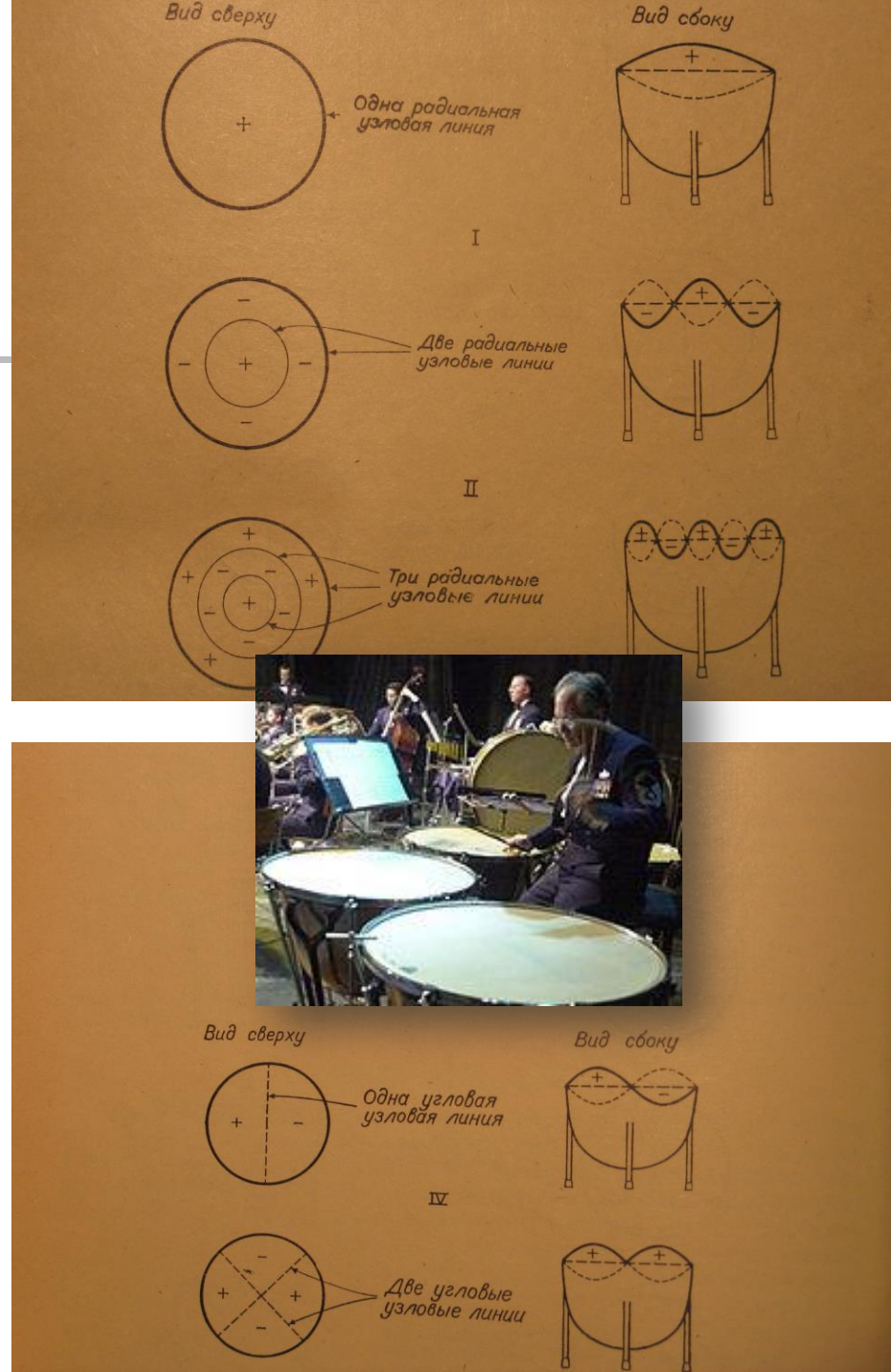
Particle in the box model

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

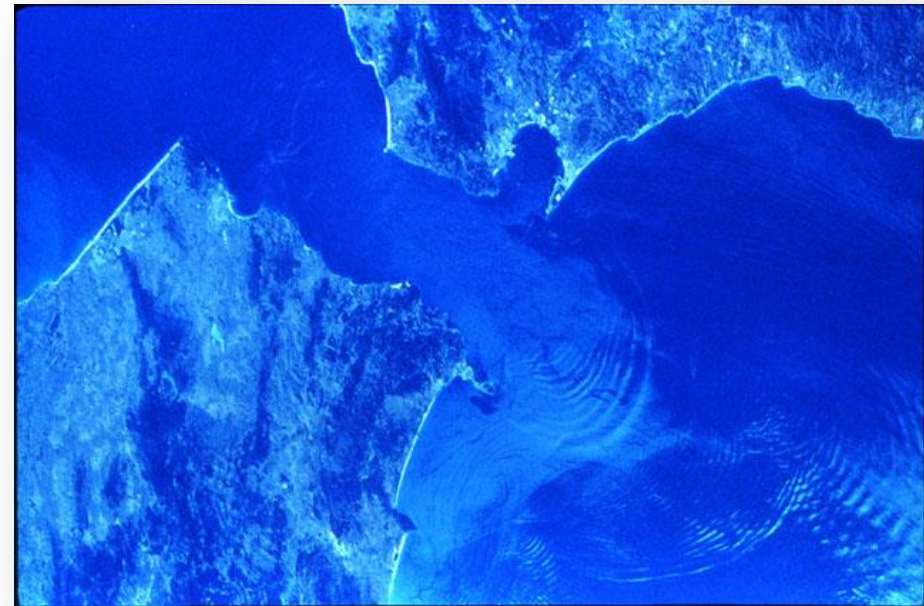
Seisvad pinnalained

- Kahemõõtmelises piiratud ruumis moodustuvad seisvad kahemõõtmelised (pinna)lained, mille paisud ja sõlmed moodustavad **jooni**, mitte punkte nagu ühemõõtmelise keele puhul
- Eristatakse
 - **radiaalseid** (ringikujulisi) **seisulaineid**, mis ergastuvad, kui trummipulgaga lüüa täpselt trummi keskele
Vastavad sõlmjooned on **ringi** kujulised
 - **nurga(seisu)laineid**, mis tekivad tsentrivälistest löökidest
Sel juhul on sõlmjooned **tsentrit** läbivad sirged



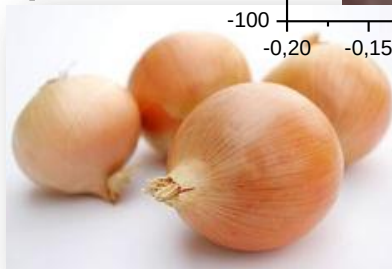
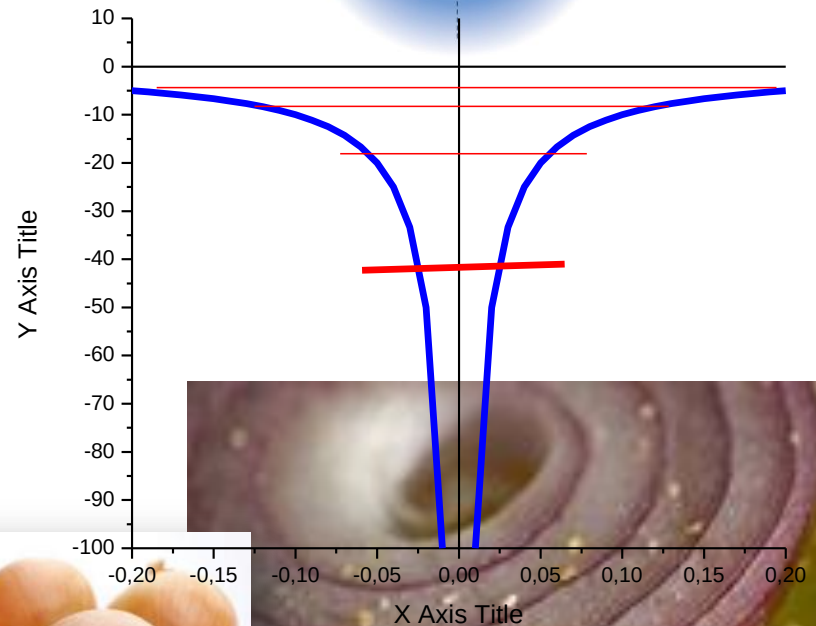
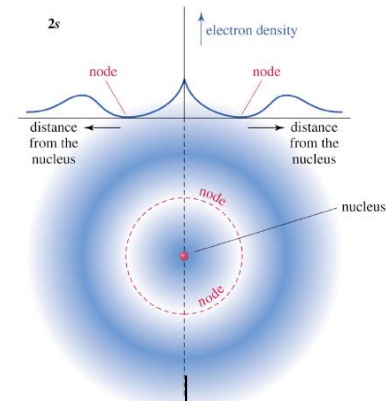
Seisvad pinnalained

- Gravitatsiooniväljas on 2-mõõtmelise potentsiaaliaugu näiteks kaev või vann, kus ergastatud lained peegelduvad kaevu/vanni seintelt ja moodustavad veepinnal seisvaid laineid
- Soome laht või Biskaia lahtki pole midagi muud kui üks suur vann!

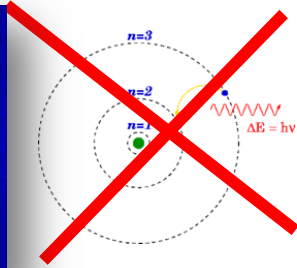
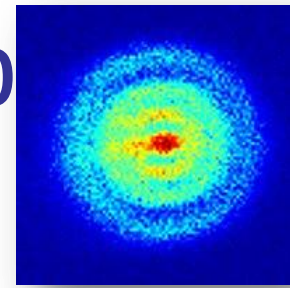


Seisvad ruumilained

- Kindla energiaga elektron aatomis moodustab kolmemõõtmelise (3D) seisva laine
- Sel juhul tuleb rääkida sõlme- ja paisupindadest, mitte punktidest (nagu 1D-s) ega joontest (nagu 2D-s)
 - Analoog: Sibula kihiline struktuur



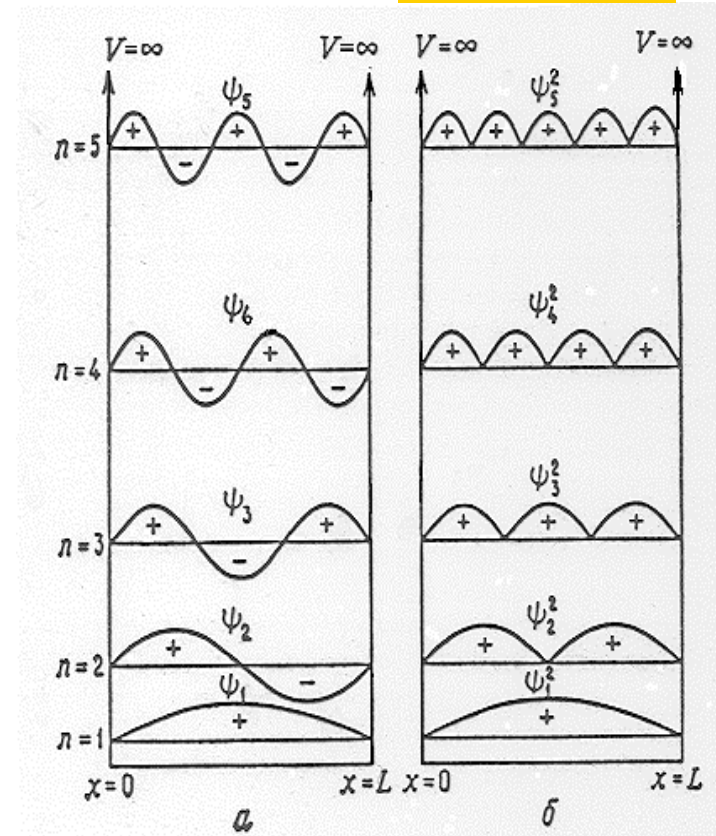
Aatomis/molekulis lainetab elektroni leiutõenäosus



- Lainefunktsioon ei sisalda informatsiooni elektroni trajektoori kohta
 - Trajektoiril pole mikromaailmas mingit sisu
- Lainefunktsiooni füüsikaline sisu avaneb tema amplituudi ruudu kaudu, mida tõlgendatakse kui tõenäosust leida osake (antud ruumipunktis ja antud ajal)
 - Lainefunktsiooni on seepärast põhjust **leiulaineks** nimetada
 - Paisudes on elektroni leidmise tõenäosus suurim, sõlmedes aga 0

Amplituud

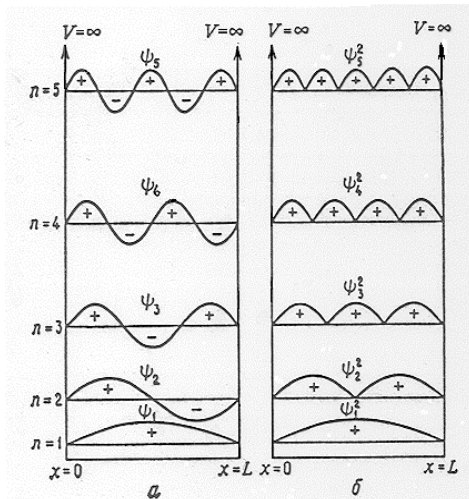
Tõenäosus=
(Amplituud)²



E_{pot} ruumisõltuvus määrab elektroni omaenergiate spektri: kaks näidet

Osake lõpmata sügavas potentsiaaliaugus (*particle-in-the box* mudel)

- Elektroni kineetiline energia kasvab $\propto n^2$ ja väheneb pöördvõrdeliselt L^2 (augu laiuse ruuduga)

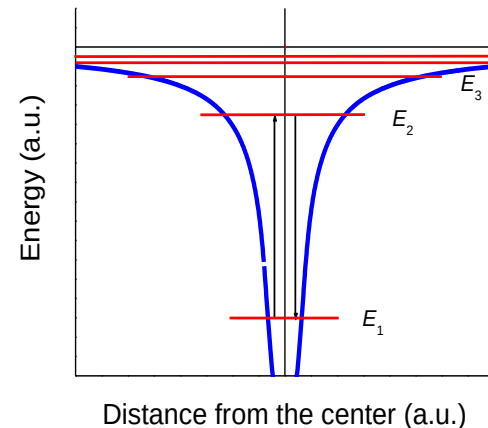


Particle in the box model

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

Potentsiaaliauk kulonilises väljas

- Energia kahaneb pöördvõrdeliselt n^2 ; augu laiusest sõltuvust pole

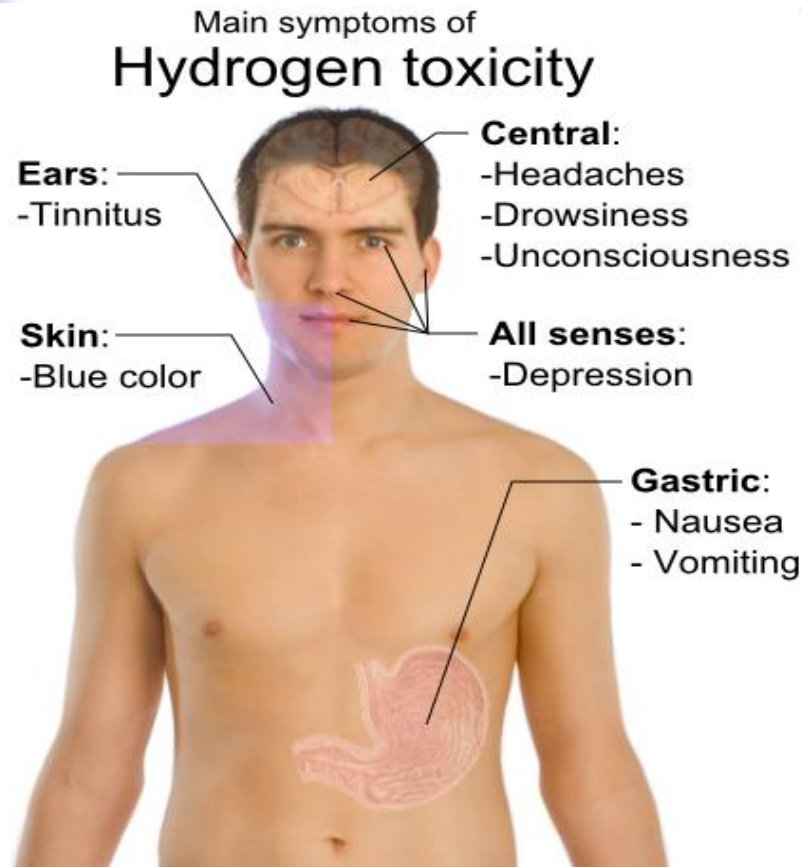


$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

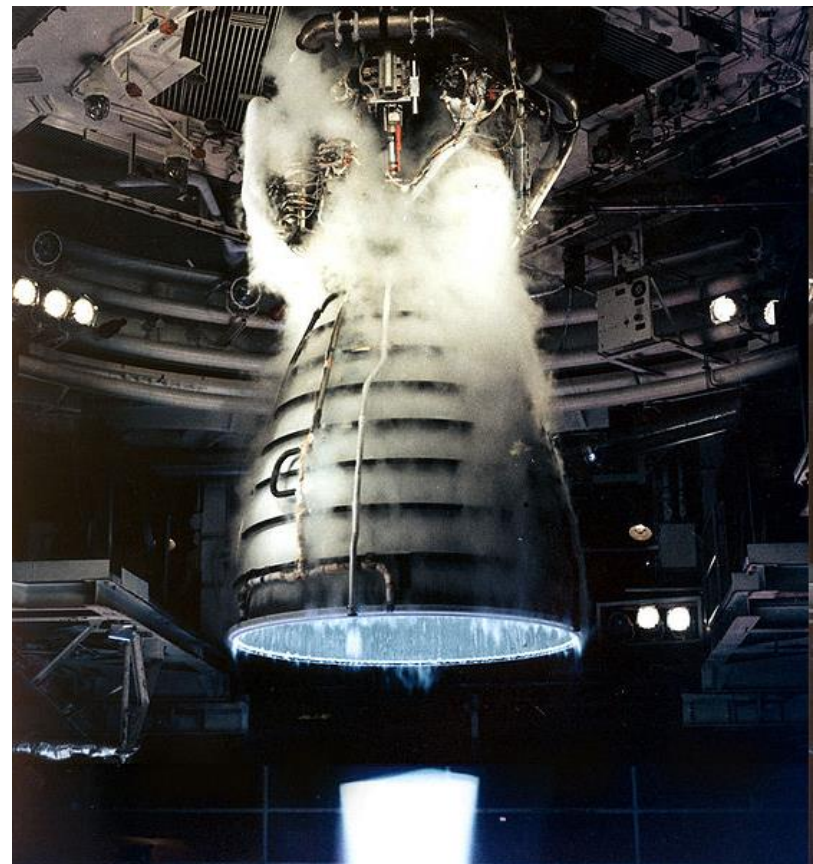
H puhul :

$$E_n = -R \frac{1}{n^2}$$

H on Universumi levinuim ja ühtlasi lihtsaima ehitusega element



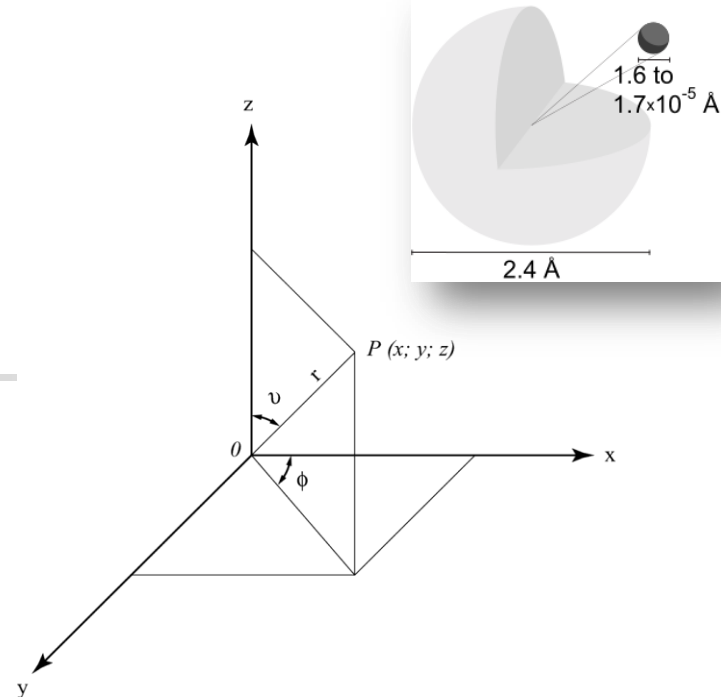
Vesinik võib põhjustada tervisehäireid



Keskonnasõbralikem kütus

Elektroni leiulained 3D ruumis

- Sfäärilise sümmeetriaga ruumis on otstarbekas minna üle polaarkoordinaatidele, mis tähendab, et me eraldame elektroni ja tuuma **suhtelised liikumised** üheks **radiaalseks** (nurgast mittesõltuvaks) ning **kaheks nurgast sõltuvaks** komponendiks
- Liikumised kolme ruumikomponendi suunas on definitsiooni kohaselt **sõltumatud**
 - Sellele vastab lainefunktsioon, mis avaldub 3 ühemõõtmelise lainefunktsiooni korrutisena (igaühega neist on seotud 1 kvantarv, kokku siis kolm kvantarvu)
 - Korrutisena sellepärast, et **sõltumatute sündmuste** (nt täringu visked) **tõenäosused korrutuvad** (mitte ei liitu)
 - Liituvad üksteist **välistavate** sündmuste tõenäosused (nt sajab, ei saja)



$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$$



$$P = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \dots = \left(\frac{1}{6}\right)^5$$

Elektroni kvantmudel: Leiulained H aatomis

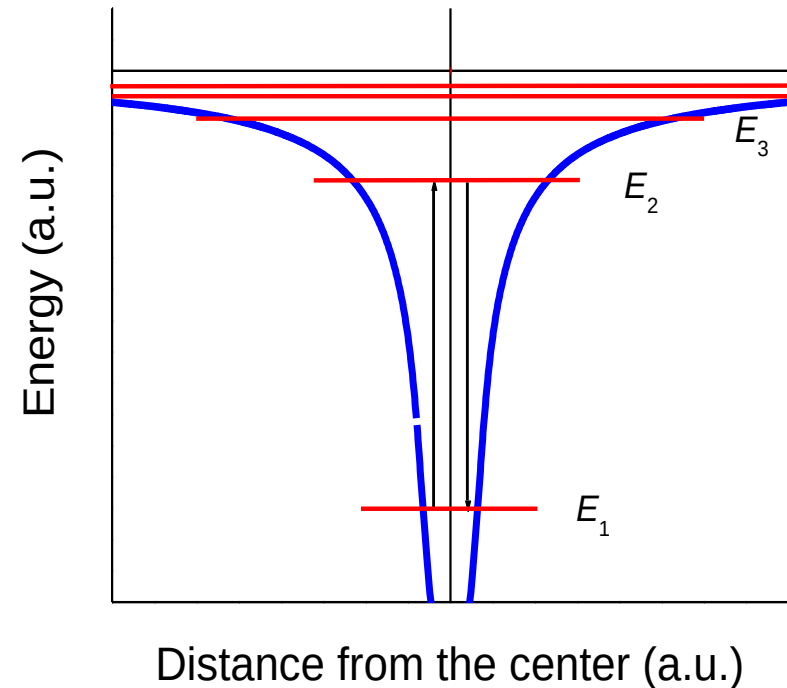
- $1/r$ potentsiaalse energia sõltuvuse puhul (kuloniline väli) on tulemuseks mitte püsiva lainepikkusega siinuselised lained, vaid **tuuma suunas pidevalt lühenevad lained**
- Lained on seda lühemad, mida madalam on potentsiaal antud kaugusel
- Tegelik potentsiaal on 3-mõõtmeline
- St, et ühe kvantarvu n asemel sõltuvad Schrödingeri võrrandi lahendid
 - elektroni energia ja lainefunktsioon (leiutõenäosus)

3-st täisarvulisest kvantarvust
(tegelikult 4-st, kui spinni ka arvestada)

$$\lambda(E_p) = \frac{h}{mv(E_p)} = \frac{h}{p(E_p)}$$

Teades, et $p = \sqrt{2mE_k}$, saame

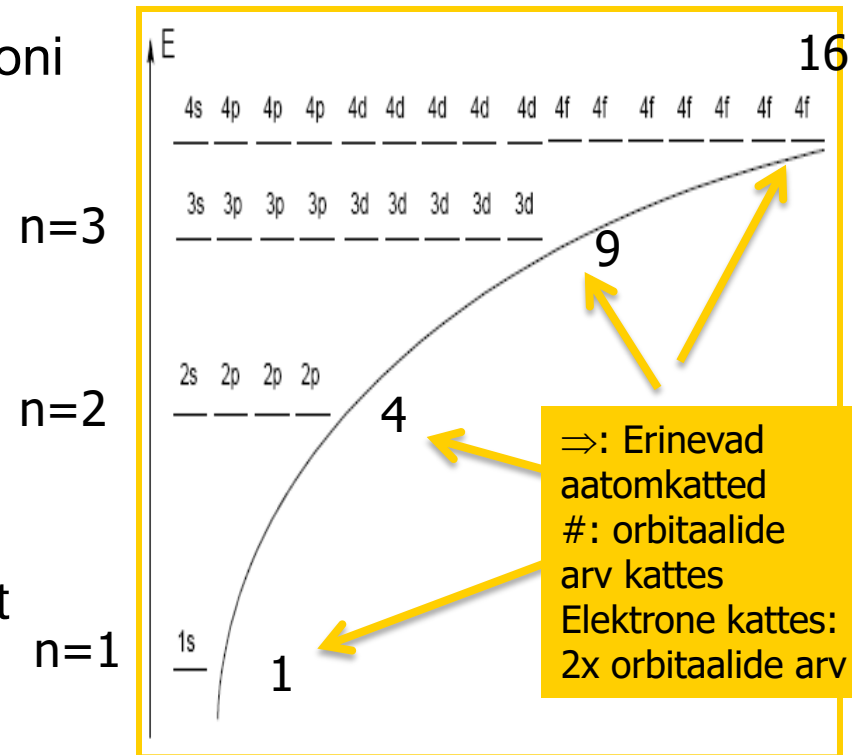
$$= \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_p)}}$$
$$E_k = E - E_p = \frac{p^2}{2m}$$



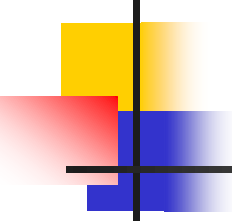
Elektroni leiulainete kvantiseerimine:

Aatom-orbitaalid

- Schrödingeri võrrand kirjeldab elektroni kui seisvat lainet kolmes sõltumatus ruumimõõtmes, neist igaühel on seotud üks kvantarv: n , l , m .
- Igale võimalikule kolme arvu kombinatsioonile n , l , m vastab siis kindel elektroni energia ja lainefunktsioon Φ_{nlm}
- Φ_{nlm} nimetatakse orbitaaliks, eristamaks teda orbiidist ehk kindlast trajektoorist nagu ekslikult kujutatakse Bohri aatomimudel
- Orbitaali energia sõltub (esimeses lähenduses) vaid peakvantarvust n
- Orbitaali kuju määrab tema lainefunktsiooni sõlmpind



Kvantarvudega n , l , m kirjeldatavaid orbitaale on n^2 tükki (1, 4, 9, 16...) n , l , m , s orbitaale on $2 \times n^2$



Orbitaali energia sõltuvus kvantarvudest n , l ja m

- Vesinikusarnaste ühe elektroniga aatomite puhul energia sõltub vaid n -st ja Z -st, mitte teistest kvantarvudest

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

- Mitmeelektronilistes aatomites sõltub orbitaali energia lisaks n -le ka l -st
- Välises magnetväljas lisandub sõltuvus m -st

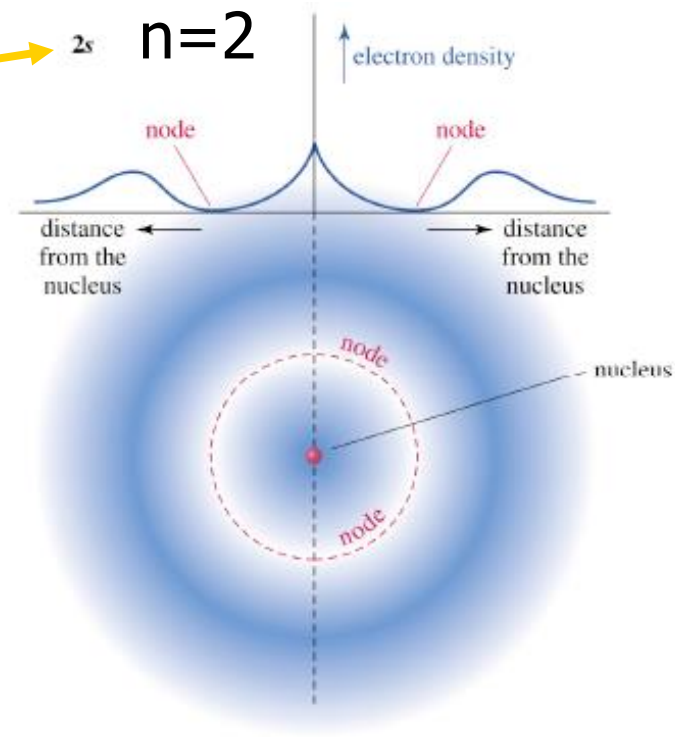
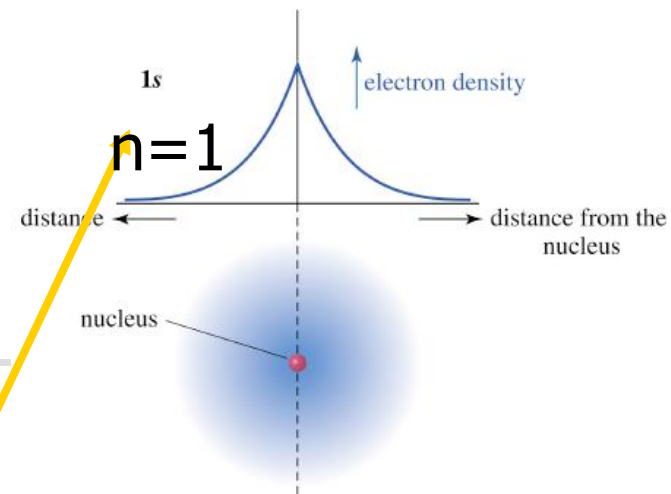
- Ühesuguse energiaga seisundeid nimetatakse **kidunud** või **kõdunud** seisunditeks

- H aatomi puhul on kõik orbitaalid n^2 kordselt kõdunud
- Mitmeelektronilistel aatomitel võtab **elektronidevaheline vastastikmõju** kõdumise maha

Peakvantarv n

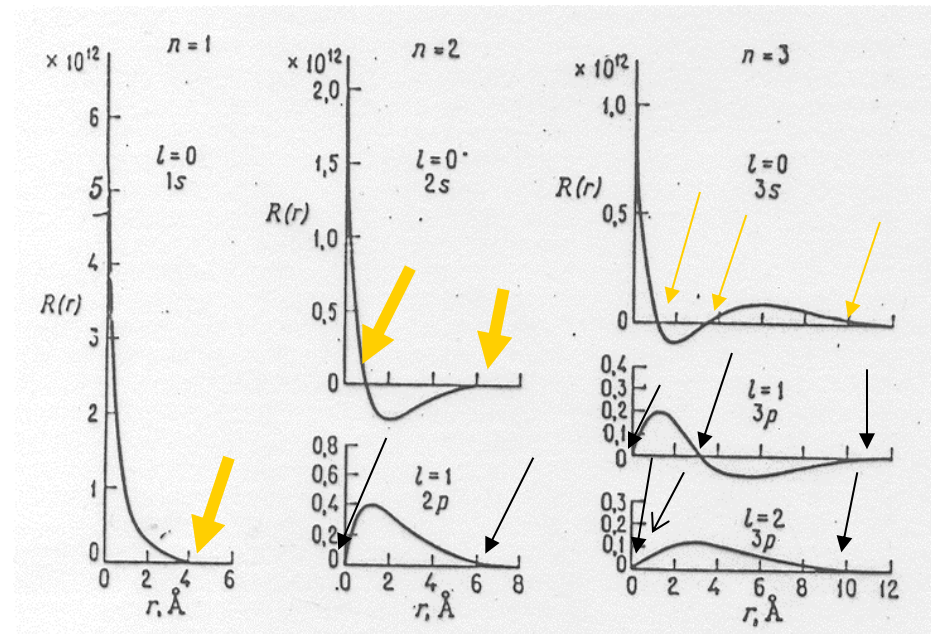
- Võib omada vaid täisarvulisi positiivseid väärtusi alates ühest: $n = 1, 2, 3, \dots$
- Võrdub orbitaali iseloomustavate kõikide sõmpindade arvuga, kaasa arvatud lõpmatuses asuv sõmpind
- Määrab orbitaali energia (samuti nagu Bohri mudelis)
 - $R = 13.6 \text{ eV} = 1311 \text{ kJ/mol}$
 - Z on tuuma laeng (prootonite arv)

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$



Lainefunktsiooni radiaalkomponent

- $n = 1$ Elektronil on vaid üks sfäärikujuline sõlmpind, mis asub lõpmatuses
 - Laine ei ole siinuseline, muutudes tuumale lähenedes väga kõrgeks ja teravaks (tulenevalt potentsiaaliaugu kitsenemisest ja süvenemisest)
- $n = 2$ puhul on raadiuse suunas näha kahte sõlmpinda
- Kui $n = 3$, siis kolme

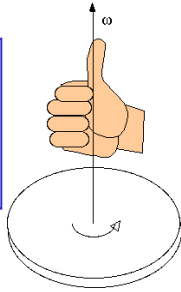


Lainefunktsioon

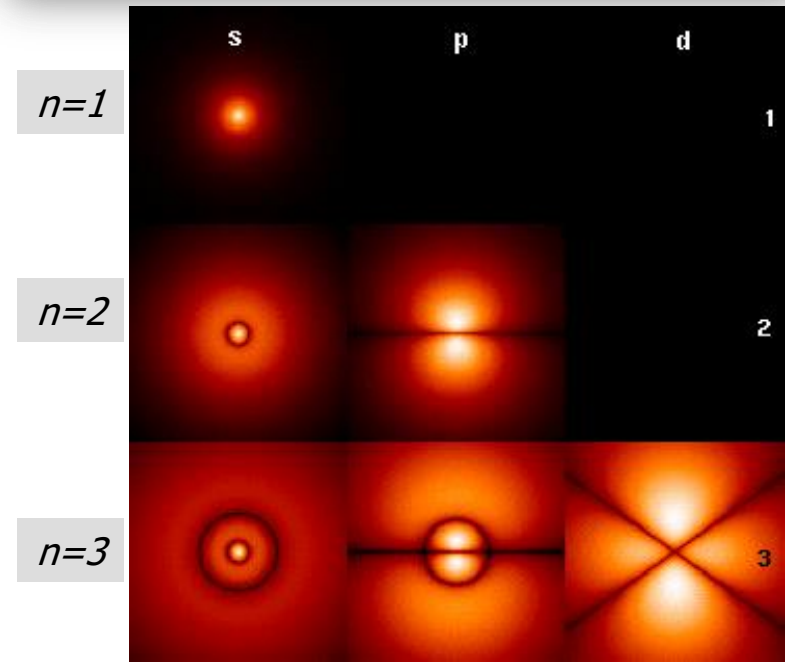
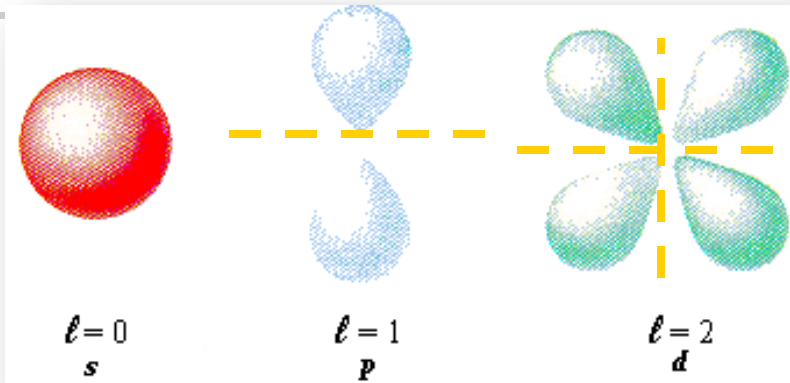
Orbitaalkvantarv / (ka kõrval- või nurga-)

Im pulssmoment

$$\vec{L} = \vec{r} \otimes m\vec{v} = \vec{r} \otimes \vec{p}$$

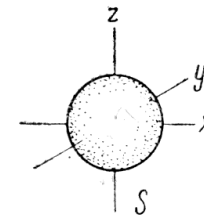
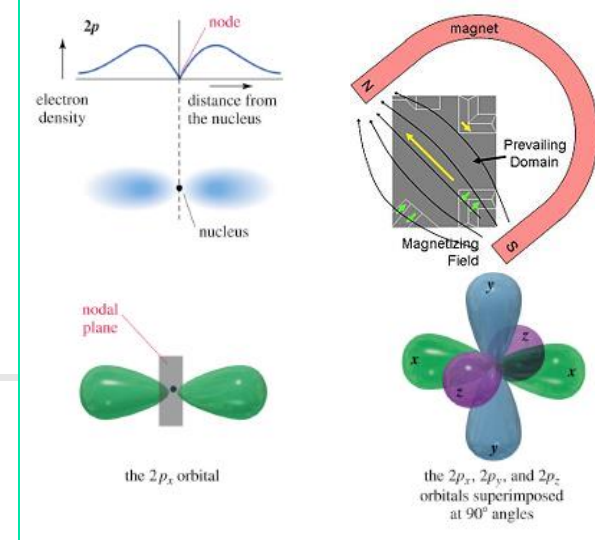


- l on seotud elektroni orbitaalse impulssmomendiga
- Ta arvestab nurgast sõltuvate sõlmpindade arvu (tasandil)
- l võib omada positiivseid täisarvulisi väärtusi: 0 (*s*), 1 (*p*), 2 (*d*), 3 (*f*), ... kuni $n-1$ ($n=2$ puhul nt: 0 ja 1)
- Kuna sõlmpindade koguarv igal orbitaalil on n , siis $n-l$ sõlmpinda peavad olema sfäärilised
 - $n=2$ ja $l=0$ puhul nt on mõlemad sõlmpinnad sfäärid
 - $n=2$ ja $l=1$ korral (2*p* orbitaal) aga on 1 lõpmatuses asuv sfääriline sõlmpind ja 1 nurgast sõltuv sõlmpind, milleks on aatomi keskpunkti läbiv tasapind



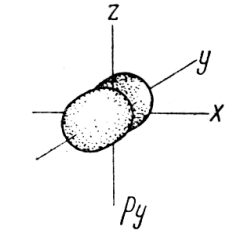
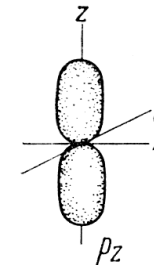
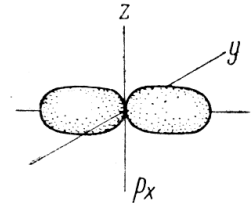
Magnetkvantarv m

- Kvantarv m määrab sõlmpinna orientatsiooni ruumis
- m lubatud väärtused on allutatud orbitaalkvantarvu l väärtustele ja võivad olla vahemikus $-l..0..+l$
- Elektroni energia sõltub m -st ainult siis, kui aatom on magnetvälja paigutatud (sh tuuma magnetväli)
Sellest ka tema nimi



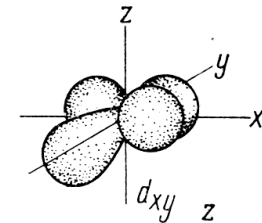
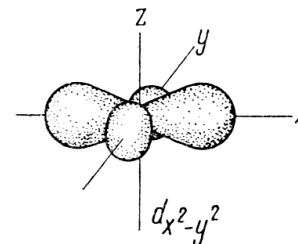
$l = 0$

1



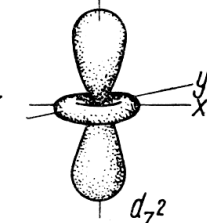
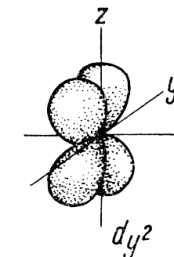
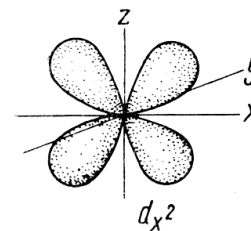
$l = 1$

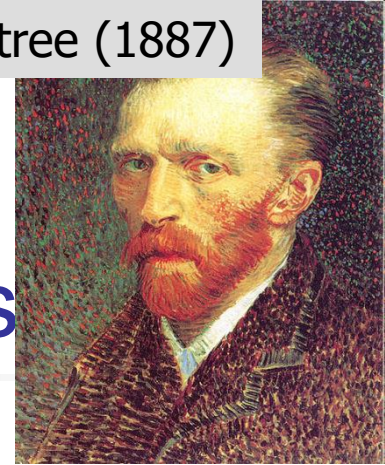
3



$l = 2$

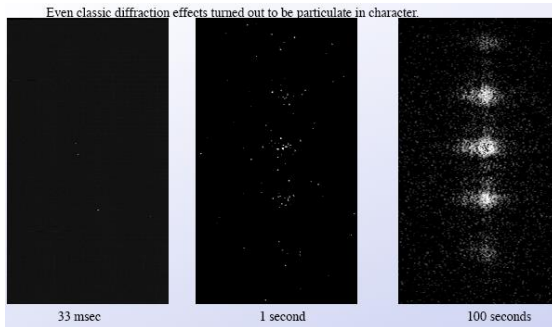
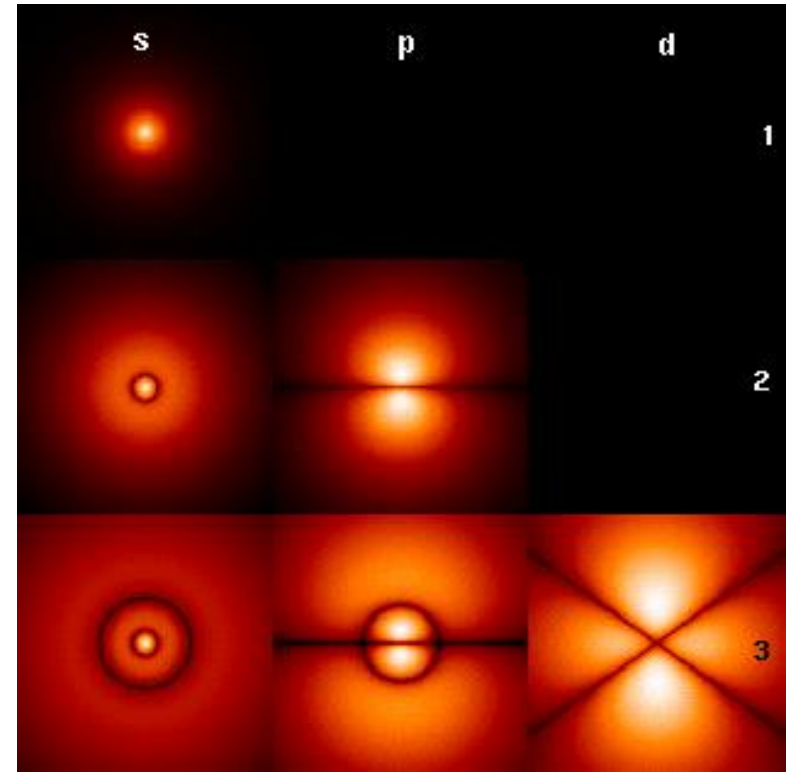
5





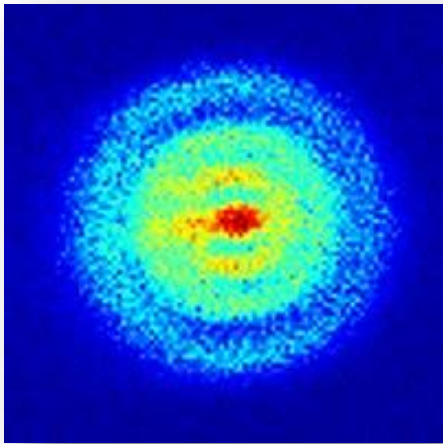
Orbitaalse elektroni portree: Leiutõenäosuse ruumiline jaotus

$$|\Phi_{nlm}|^2 =$$



Väga suure arvu mõõtmiste tulemus.
Mida me näeksime väikese mõõtmiste arvu korral?

Elektroni leiulaineid on võimalik „näha“



 Selected for a **Viewpoint** in *Physics*
PHYSICAL REVIEW LETTERS

PRL 110, 213001 (2013)

week ending
24 MAY 2013



Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States

A. S. Stodolna,^{1,*} A. Rouzée,^{1,2} F. Lépine,³ S. Cohen,⁴ F. Robicheaux,⁵
A. Gijsbertsen,¹ J. H. Jungmann,¹ C. Bordas,³ and M. J. J. Vrakking^{1,2,*}

¹*FOM Institute AMOLF, Science Park 104, 1098 XG Amsterdam, Netherlands*

²*Max-Born-Institut, Max Born Straße 2A, D-12489 Berlin, Germany*

³*Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5306, 10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

⁴*Atomic and Molecular Physics Laboratory, Physics Department, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece*

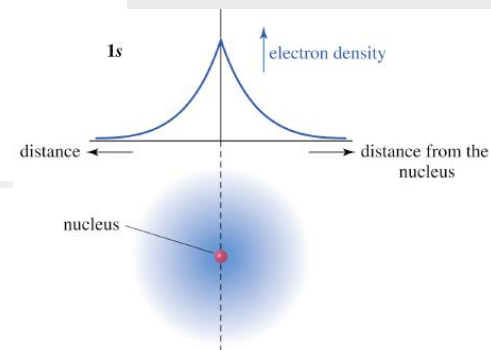
⁵*Department of Physics, Auburn University, Auburn, Alabama 36849, USA*

(Received 18 January 2013; revised manuscript received 13 March 2013; published 20 May 2013)

To describe the microscopic properties of matter, quantum mechanics uses wave functions, whose structure and time dependence is governed by the Schrödinger equation. In atoms the charge distributions described by the wave function are rarely observed. The hydrogen atom is unique, since it only has one electron and, in a dc electric field, the Stark Hamiltonian is exactly separable in terms of parabolic coordinates (η, ξ, φ) . As a result, the microscopic wave function along the ξ coordinate that exists in the vicinity of the atom, and the projection of the continuum wave function measured at a macroscopic distance, share the same nodal structure. In this Letter, we report photoionization microscopy experiments where this nodal structure is directly observed. The experiments provide a validation of theoretical predictions that have been made over the last three decades.

Milline koht aatomis elektronile kõige rohkem meeldib?

Lainefunktsioon



- s orbitaalide ($l=0$) korral on lainefunktsioon alati maksimaalne kohal kus $r=0$

Kas elektronid asuvad kõige meelsamini tuumal?

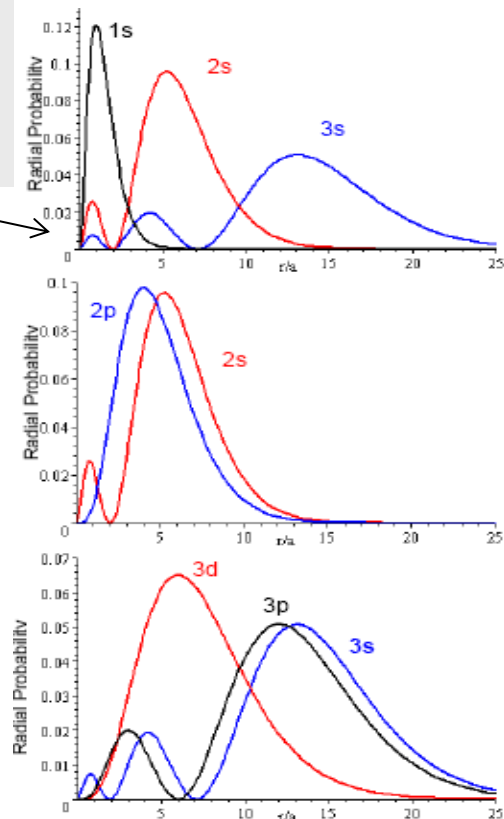
Nii see siiski ei ole:

- Elektroni leidumise tõenäosuse antud ruumiosas saame, kui tõenäosuse tiheduse korrutame vastava ruumiosa suurusega, mis arvutatakse kui **sfääri pindala** x sfäärilise kihi paksus dr :

$$\psi^2 dV = \psi^2 4\pi r^2 dr$$

- Näeme, et see on $\propto r^2$
Kuna täpselt tuumal $r=0$, siis elektroni leidumise tõenäosus tuumas on 0

Leiutõenäosus
Lainetab, kuid
= alati 0 tuumal

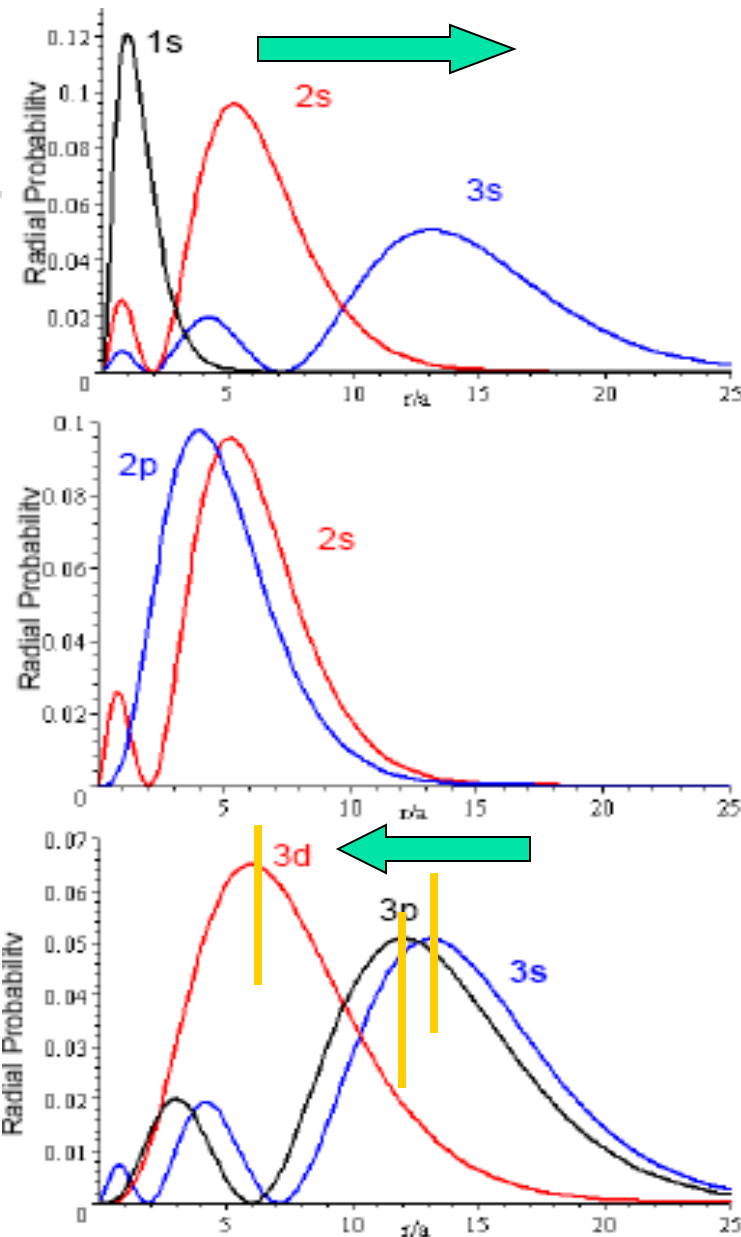


Aatomi läbimõõt

- Lainefunktsioonid ulatuvad kaugemale väljapoole aatomi/molekuli keskmisi mõõte
- See võimaldab elektronil **tunneleefekti** abil aatomilt aatomile ja molekulilt molekulile siirduda

$$\bar{r} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right]$$

- n kasvades raadius suureneb
- Z ja l kasvades, vastupidi, väheneb
 - Koefitsient 0.053 tähistab valemis Bohri raadiust (madalaima energiaga orbiidi raadiust nm-s Bohri mudelis)

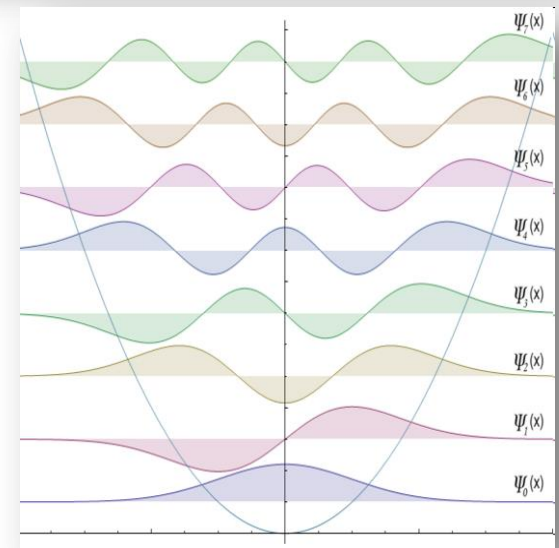
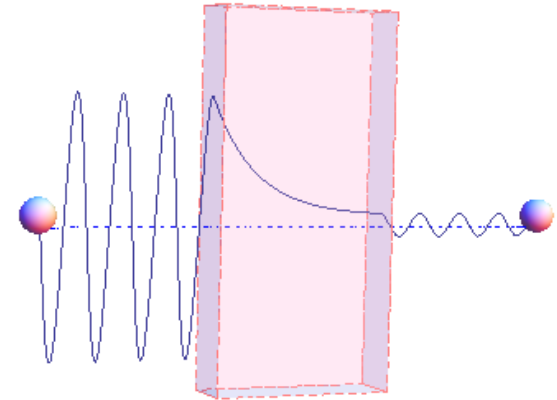
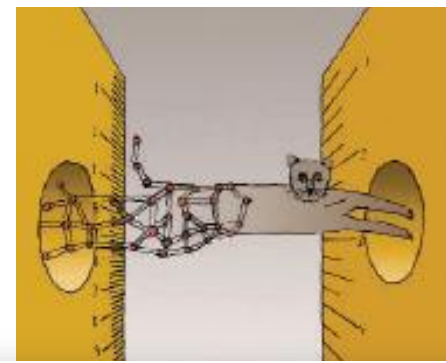


Teine oluline täpsustus: Tunneleffekt

Määramatuse printsiip ei luba üheaegselt fikseerida osakese koordinaati ja tema impulssi (ehk kineetilist energiat $E_{kin} = p^2 / 2m$)

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar / 2$$

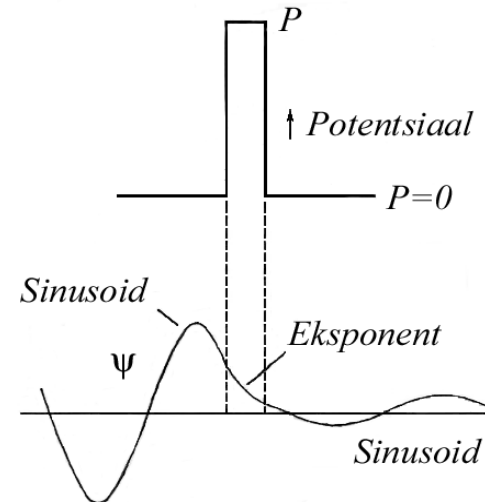
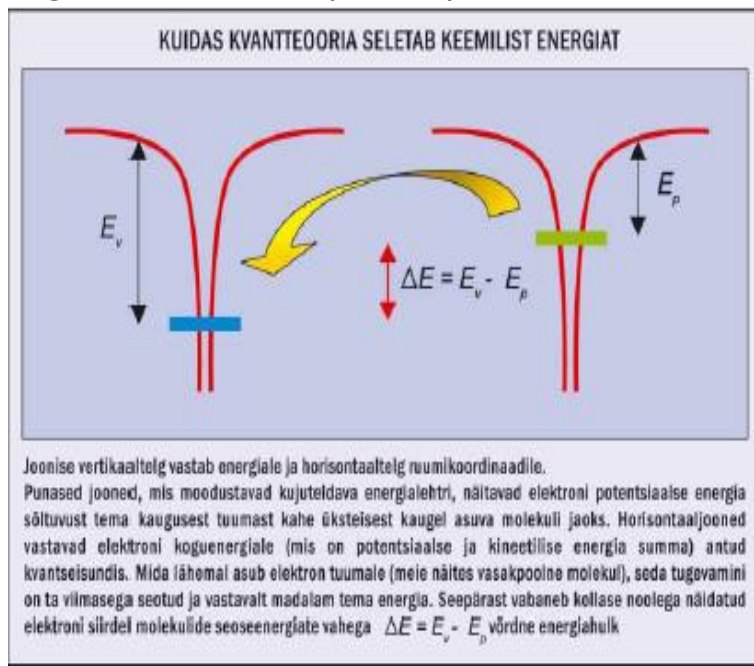
- Järeldus: Kui osakesel on energia, siis ei saa tema koordinaat olla fikseeritud
- Selle üheks järelmiks on **tunneleffekt**, millel puudub klassikaline analoog
- Elektroni leidmise tõenäosus seinas on 0 vaid siis, kui 'sein' on lõpmatu kõrge, st potentsiaaliauk on väga sügav, väga järsu ja kõrge seinaga
- Kõikidel teistel juhtudel peab ta nullist erinev



Tunneleffekt on laialt levinud nähtus

- Bioloogilised elektroni ülekandeprotsessid (redoksreaktsioonid)

Kui lähestikku asuvad kaks aatomit, siis võib elektron ühelt aatomilt teisele üle kanduda, ehkki vahepeal on kõrgema potentsiaalse energiaga ruumiosa ('sein')



- Tuumade spontaanne alfa-lagunemine

Alfa-osake: $2n+2p = {}^4\text{He}$ -tuum.
 U^{238} poolestusaeg on $4.5 \cdot 10^9$ aastat

- Autoelektron-emissioon ehk elektronide emissioon metallist ka väga madalatel temperatuuridel

- Kõrgetel temperatuuridel aset leidev termoelektron-emissioon on seevastu soojusergastustest tingitud klassikaline efekt

Cyt C2

RC

Lipid

Heme

1 μ s
20 A

P

2 ps
10 A

BChl

1 ps
10 A

BPh

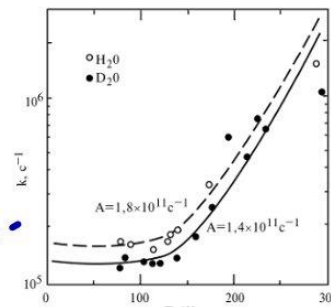
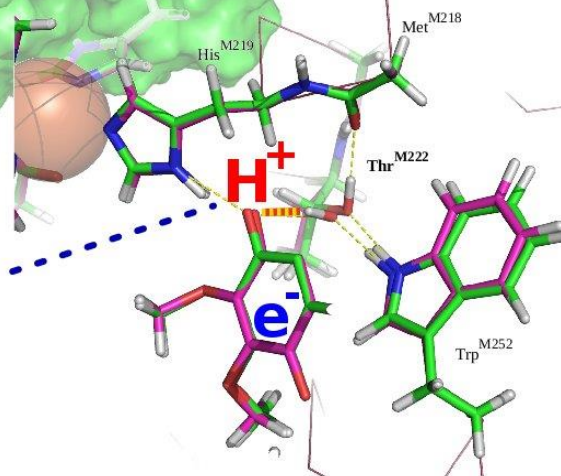
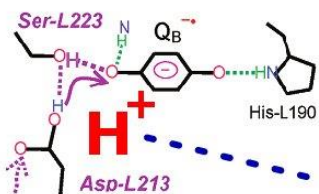
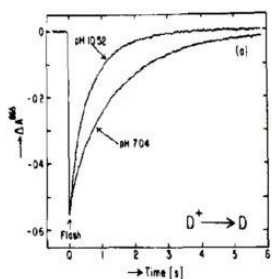
200 ps
20 A

QB

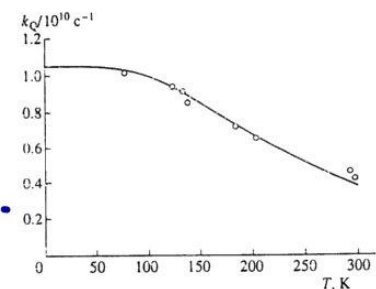
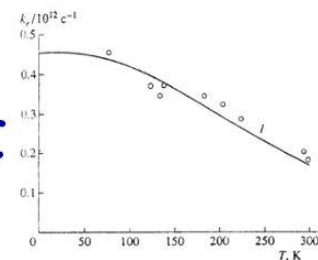
QA

100 μ s
15 A

1.2 ms



$$\frac{e^{-\frac{L}{\hbar} \sqrt{2m\epsilon}}}{e^{-\epsilon/kT}} > 10$$

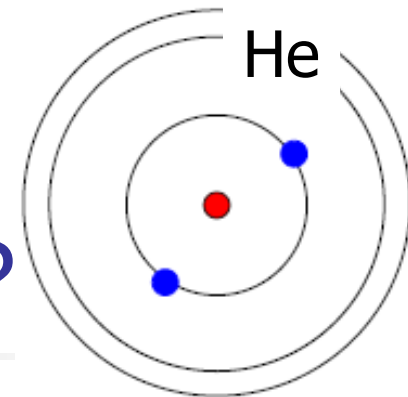




Elusaine sisaldab H kõrval ka mitme elektroniga aatomeid

- Keemilise elemendi mõiste defineeris esimesena **Boyle**:
Aine, mida keemiliste meetoditega enam lihtsamaks taandada ei saa
- Tavaliselt on kõik aatomid/elemendid elektriliselt neutraalsed
- Erinevate **elementide** aatomeid eristab eeskätt tuuma laenguarv Z (st aatomi järjekorranumber):
 Z prootonit tuumas ja sama arv elektrone selle ümber parvlemas
- Ühesuguse prootonite, kuid erineva neutronite arvuga elemente nimetatakse **isotoopideks**
- **Bioloogiline aine** koosneb praktiliselt täielikult **6 elemendist** (% on antud inimese pehmete kudede kohta):
 - H 60.5% (1 el)
 - O 25.7% (8 el)
 - C 10.7% (6 el)
 - N 2.4% (7 el)
 - P 0.2% (15 el)
 - S 0.1% (16 el)
 - Ülejäänud 0.4% annavad **elektrolüütide** koostisesse kuuluvad elemendid :
Ca (20), Na (11), K (19), Mg (12), Cl (17), Fe (26), Cu (29) ja **mikroelemendid**: Mn, Zn, Co, Mo, Se.

Mis muutub mitme elektroniga aatomite puhul?



1. Selgub, et kvantmehaanilist lainevõrrandit saab täpselt lahendada vaid **kahe keha jaoks**, nt ühe elektroni ja ühe prootoni jaoks;
3 on juba liiga palju
2. Põhjus on selles, et elektronide omavaheline mõju täpne arvestamine on **määramatuse printsiibi** tõttu võimatu (sest r_{12} fikseerimine muudab energia määramatuks)

Potentsiaalne energia

H aatomi puhul

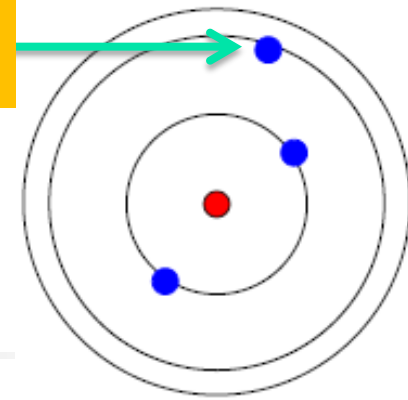
$$E_p = -\frac{e^2}{r_1}$$

He aatomi puhul

$$E_p = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Miks seisab siin arv 2?

Selle elektroni jaoks näib
tuuma laeng olevat <3

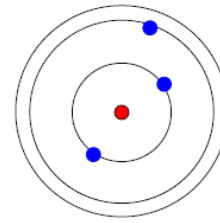


Kasulik kompromiss: Ühe-elektronne lähend

- Teeme näo, et kõik elektronid on vastastikmõjus ainult tuumaga
 - Et me aga teiste elektronide mõju täiesti ignoreerida ei saa, siis peame tuuma efektiivset laengut veidi vähendama (seda nimetatakse tuuma **ekraneerimiseks**)
 - See nn **üheelektroonne või keskmise potentsiaalivälja lähend** (*mean potential field approximation*) annab enamasti üllatavalt häid tulemusi
- **Mida me sellega võitsime?**
 - Vastavaid mitmeelektronilise aatomi seisundeid saab siis jälle kirjeldada H aatomi mudelist tuntud orbitaalide ja kvantarvude n , l ja m , s abil
 - Ainus märkimisväärne erinevus on, et elektronide omavaheline mõju viib erinevat orbitaalkvantarvu l **omavate seisundite (orbitaalide) energeetilise kõdumise mahavõtmisele**

Orbitaalid

mitme-elektronilistes aatomites



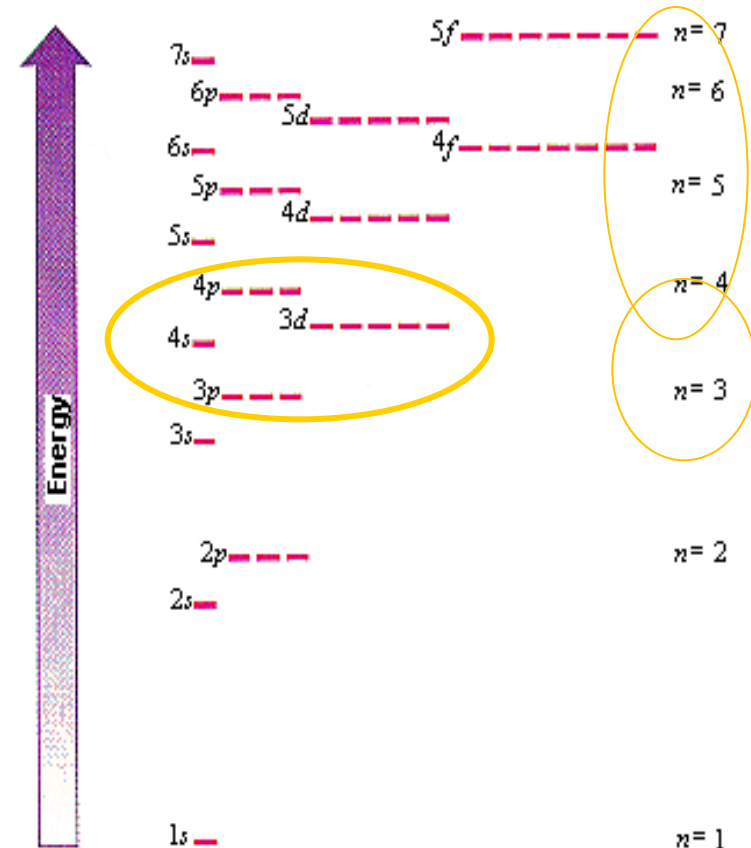
$$E_n \neq -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Ekraanimine sõltub

- kattest (n)
- lainefunktsiooni kujust (l)
- $s, p, d \dots$ el-d “suhtlevad” tuumaga erineval määral: s elektronid kõige tugevamini, siis $p > d > jne$, seepärast

$$E_s < E_p < E_d < E_f$$

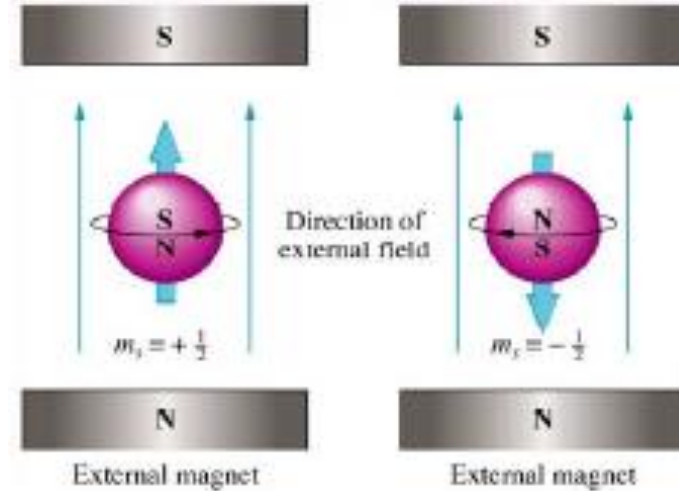
- Peame meeles, et madalam energia tähendab stabiilsemat seisundit
- Väliskatte ehk valentselektrone ekraaneerivad enim sisekatte elektronid; Sama katte el-de mõju on sekundaarne
- Tulemus: Energianivoode ristumine (*level crossing*) ehk omavahelise järjestuse sassimine



Spinn



- Elektronil on veel üks omadus, tema **spinn** (*spin*=värten, vurr), mille arvestamine lisab meile juba tuntud 3-le kvantarvule veel ühe kvantarvu s
- Kokku siis 4 kvantarvu
- Spinn on elektroni sisemine omadus nagu tema laengki
- Spinn on oluline mõistmaks orbitaalide täitumist elektronidega



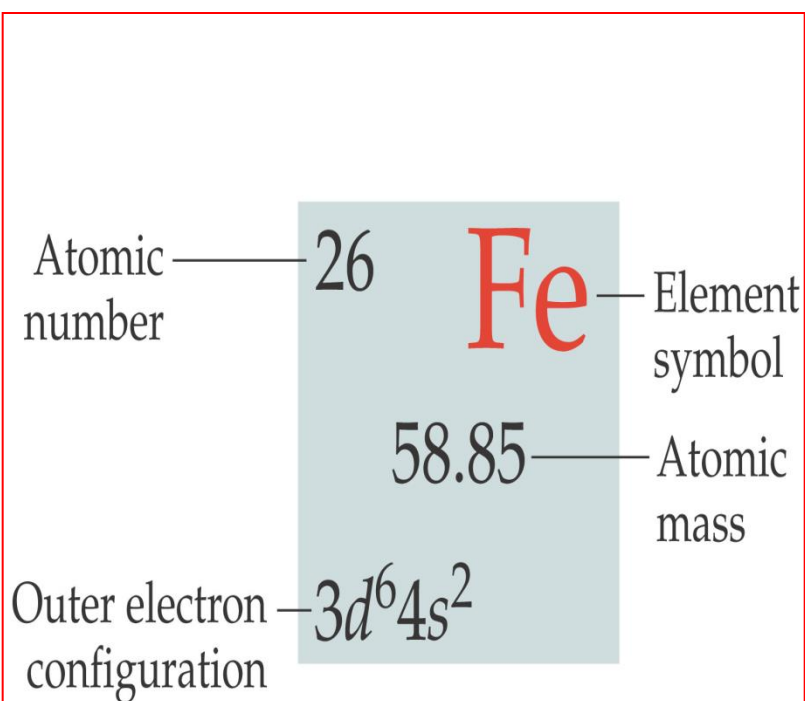
- Spinn eristab **aine osakesi** ehk **fermione** välja osakestest ehk **bosonitest**
- **Fermionide** spinn on poolearvulise väärtusega
 - Nt elektronil $1/2$
- **Bosonite** spinn on täisarvuline
 - Nt footonil 1
- Bosoneid võib ühes ja samas kvantolekus olla piiramatult hulk, fermione vaid 2



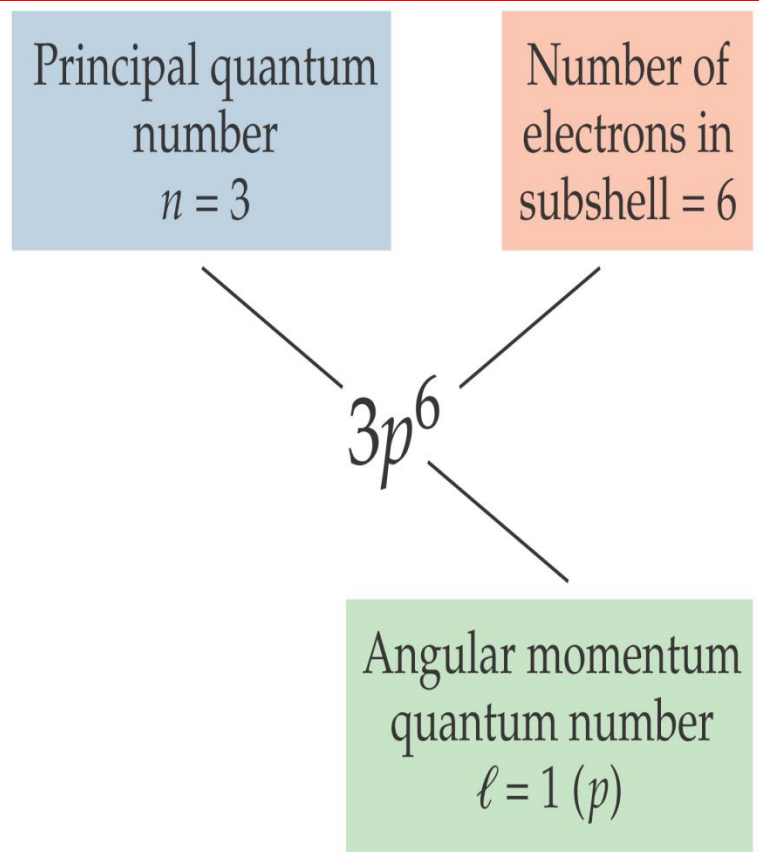
Pauli tõrjutusprintsip

- Täpselt ühesuguse lainefunktsiooniga elektrone, mille kõik 4 kvantarvu (n, l, m, spinn) langeksid kokku, saab aatomis olla ainult üks
- See on ühtlasi aine stabiilsuse põhjus (lisaks Heisenbergi printsiibist tingitud piirangutele)
- Antud aatomi elektronkonfiguratsiooniks nimetatakse konkreetset elektronide jaotust alamkatete vahel
- Igal aatomil on lõpmata arv võimalikke elektronkonfiguratsioone (sest n pole millegagi piiratud), kuid kaugelki mitte kõik neist tavatingimustel ei realiseeru
 - Kõige madalama energiaga on nn põhiseisund/põhiolek
 - Kõiki teisi nimetatakse ergastatud seisunditeks
 - Kõige kergemini ergastuvad välise katte elektronid ehk valentselektronid

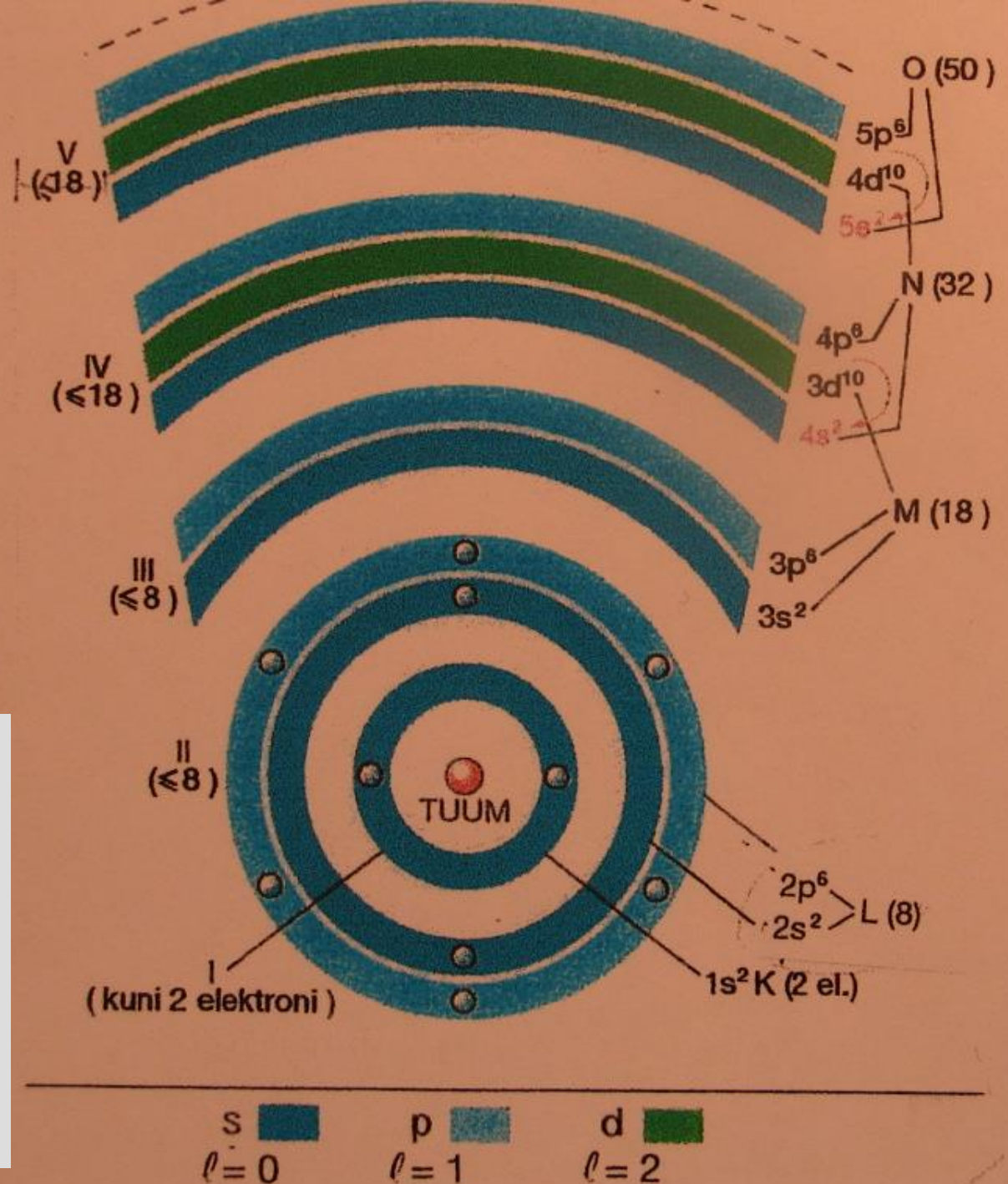
Kokkuleppeline elemendi ja elektronide konfiguratsiooni tähistus



Mida tähistab aatomi #?
Miks pole aatomi mass täisarv?



Orbitaalide ristumise mõju olekute elektronidega täitmisele



Kvantarv n määrab 1-el
aatomis elektronkatte üheselt
Mitme-elektronilises aatomis
aga ligikaudu
Kvantarvudega n, l, m
kirjeldatavaid orbitaale
on n^2 tükki (1, 4, 9, 16...)
Neile mahub $2 \times n^2$ elektroni
(2, 8, 18, 32...)

Dmitri Mendelejevi (1834-1907)

Portree autor: [Ilja Repin](#)



Elementide perioodiline süsteem

- Elementide füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad **elektronide arvust** suurima n -ga orbitaali **väliskihis/või kattes**
- Väliskihis on tuumast kõige kaugemal asuvad ja seega kõige nõrgemini seotud elektronid, **valentselektronid**
- **Kiht n määrab perioodi**
Ühes kihis on n^2 olekut ja maksimaalselt $2n^2$ elektroni
- Täidetud orbitaalide (s,p,d...) sõlmpinnad on sfäärid
- **Valentselektronide arv määrab rühma numbri**

THE PERIODIC TABLE

Rühm (valentselektronide arv)

PERIOD (n)

1 IA	H 1 1.008 Hydrogen	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
	Li 3 6.94 Lithium	Be 4 9.01 Beryllium											B 5 10.81 Boron	C 6 12.01 Carbon	N 7 14.01 Nitrogen	O 8 16.00 Oxygen	F 9 19.00 Fluorine	Ne 10 20.18 Neon
	Na 11 22.99 Sodium	Mg 12 24.31 Magnesium											Al 13 26.98 Aluminum	Si 14 28.09 Silicon	P 15 30.97 Phosphorus	S 16 32.07 Sulfur	Cl 17 35.45 Chlorine	Ar 18 39.95 Argon
			3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB						
	K 19 39.10 Potassium	Ca 20 40.08 Calcium	Sc 21 44.96 Scandium	Ti 22 47.88 Titanium	V 23 50.94 Vanadium	Cr 24 52.00 Chromium	Mn 25 54.94 Manganese	Fe 26 55.85 Iron	Co 27 58.93 Cobalt	Ni 28 58.69 Nickel	Cu 29 63.55 Copper	Zn 30 65.39 Zinc	Ga 31 69.72 Gallium	Ge 32 72.61 Germanium	As 33 74.92 Arsenic	Se 34 78.96 Selenium	Br 35 79.90 Bromine	Kr 36 83.80 Krypton
	Rb 37 85.47 Rubidium	Sr 38 87.62 Strontium	Y 39 88.91 Yttrium	Zr 40 91.22 Zirconium	Nb 41 92.91 Niobium	Mo 42 95.94 Molybdenum	Tc 43 (97.9) Technetium	Ru 44 101.07 Ruthenium	Rh 45 102.91 Rhodium	Pd 46 106.42 Palladium	Ag 47 107.87 Silver	Cd 48 112.41 Cadmium	In 49 114.82 Indium	Sn 50 118.71 Tin	Sb 51 121.76 Antimony	Te 52 127.60 Tellurium	I 53 126.90 Iodine	Xe 54 131.29 Xenon
6	Cs 55 132.91 Cesium	Ba 56 137.33 Barium	La 57 138.91 Lanthanum	Hf 72 178.49 Hafnium	Ta 73 180.95 Tantalum	W 74 183.85 Tungsten	Re 75 186.21 Rhenium	Os 76 190.2 Osmium	Ir 77 192.22 Iridium	Pt 78 195.08 Platinum	Au 79 196.97 Gold	Hg 80 200.59 Mercury	Tl 81 204.38 Thallium	Pb 82 207.2 Lead	Bi 83 208.98 Bismuth	Po 84 (209) Polonium	At 85 (210) Astatine	Rn 86 (222) Radon
7	Fr 87 223.02 Francium	Ra 88 226.03 Radium	Ac 89 227.03 Actinium	Rf 104 (261) Rutherfordium	Db 105 (262) Dubnium	Sg 106 (263) Seaborgium	Bh 107 (262) Bohrium	Hs 108 (265) Hassium	Mt 109 (266) Meitnerium	Unnamed Discovery 110 Nov. 1994	Unnamed Discovery 111 Nov. 1994	Unnamed Discovery 112 1996		Unnamed Discovery 114 1999		Unnamed Discovery 116 1999		Unnamed Discovery 118 1999

ALKALI
METALS

ALKALI
EARTH
METALS

HALOGENS

NOBLE
GASES



SPECIALTY
PRODUCTS

www.hmpublishing.com

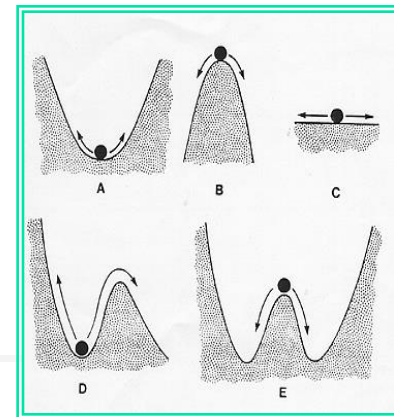
© Hayden-McNeil Specialty Products

LANTHANIDES

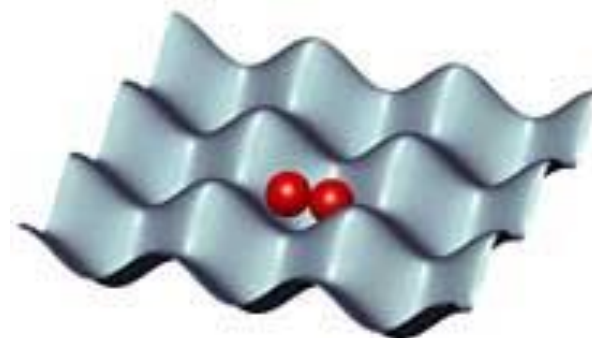
ACTINIDES

Ce 58 140.12 Cerium	Pr 59 140.91 Praseodymium	Nd 60 144.24 Neodymium	Pm 61 (145) Promethium	Sm 62 150.36 Samarium	Eu 63 152.97 Europium	Gd 64 157.25 Gadolinium	Tb 65 158.93 Terbium	Dy 66 162.50 Dysprosium	Ho 67 164.93 Holmium	Er 68 167.26 Erbium	Tm 69 168.93 Thulium	Yb 70 173.04 Ytterbium	Lu 71 174.97 Lutetium
Th 90 232.04 Thorium	Pa 91 231.04 Protactinium	U 92 238.03 Uranium	Np 93 237.05 Neptunium	Pu 94 (240) Plutonium	Am 95 243.06 Americium	Cm 96 (247) Curium	Bk 97 (248) Berkelium	Cf 98 (251) Californium	Es 99 252.08 Einsteinium	Fm 100 257.10 Fermium	Md 101 (257) Mendelevium	No 102 259.10 Nobelium	Lr 103 262.11 Lawrencium

Molekulid aatomitest: Keemilise sideme olemus

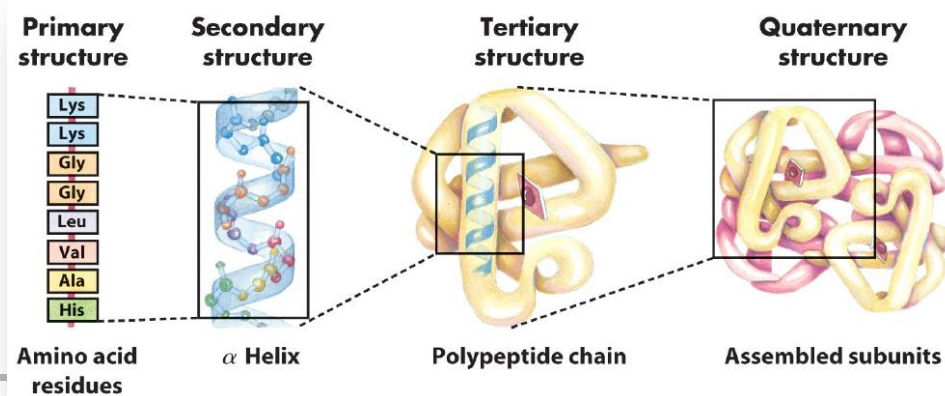


- Molekul on püsiv aatomite kooslus, millel on mingid karaktersead, temale ainuomased omadused
- NB! Tähtsad pole ei aatomite arv ega ka mingid konkreetsed aatomitega seotud omadused
- Püsivale tasakaalule vastab potentsiaalse energia (üldisemalt vaba energia) miinimum

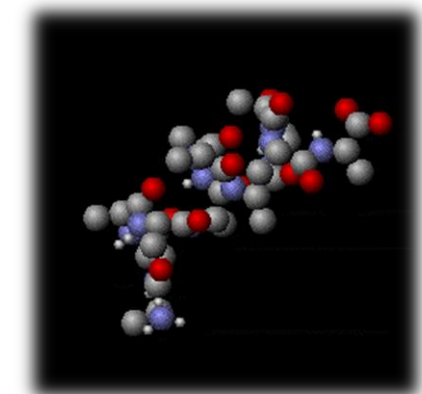
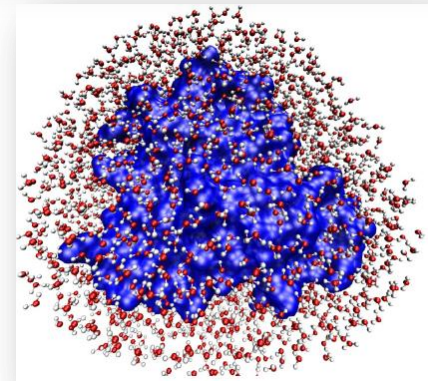


Molekulide olemasoluks vajalik ja piisav tingimus on, et aatomid asuksid potentsiaaliaugus

Biomolekulide eripära



- A biomolecule is any molecule that is produced by a living organism (more generally named biogenic substances)
 - They include large macromolecules (proteins, polysaccharides, lipids, and nucleic acids), as well as small molecules (primary and secondary metabolites), and natural products
- Erinevalt aatomitest ja lihtsatest molekulidest ei kehti suurte (bio)molekulide korral omaduste invariantisus
 - Need sõltuvad dünaamiliselt muutuvast struktuurist ja ka keskkonna omadustest (hüdratatsioon, pH, P, T jne)



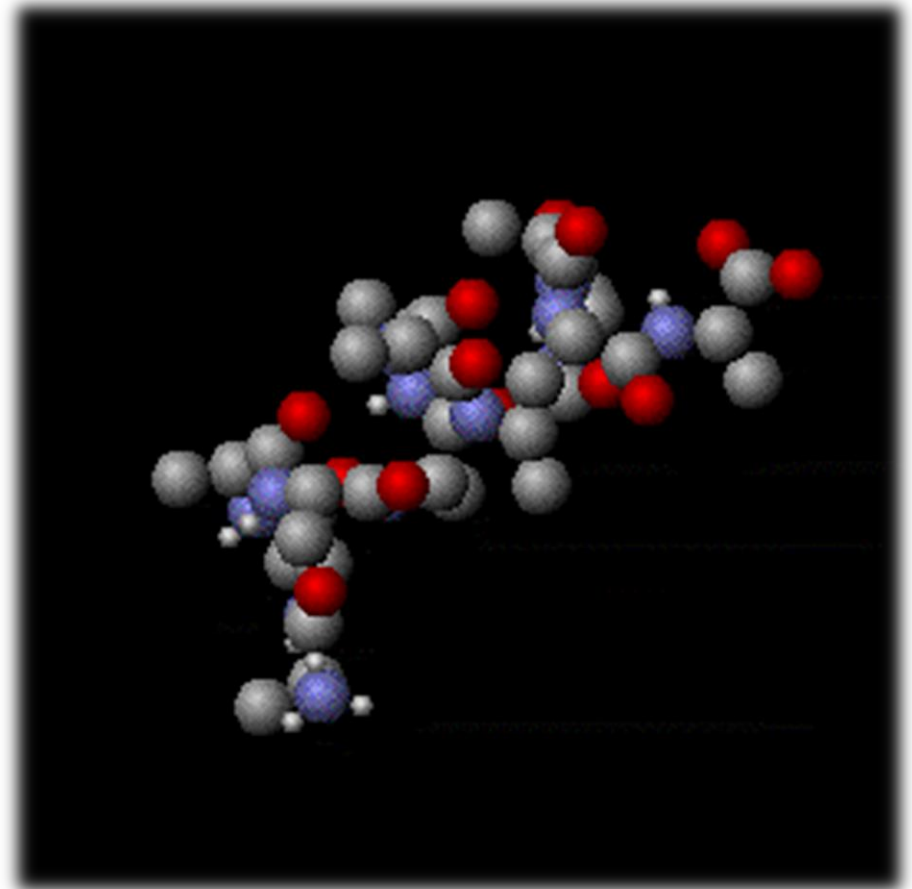
Biomolekulide struktuur on dünaamiline

**Atomic
vibrations
femtoseconds**

**Sidechain
motions
picoseconds**

**Domain
motions
nanoseconds**

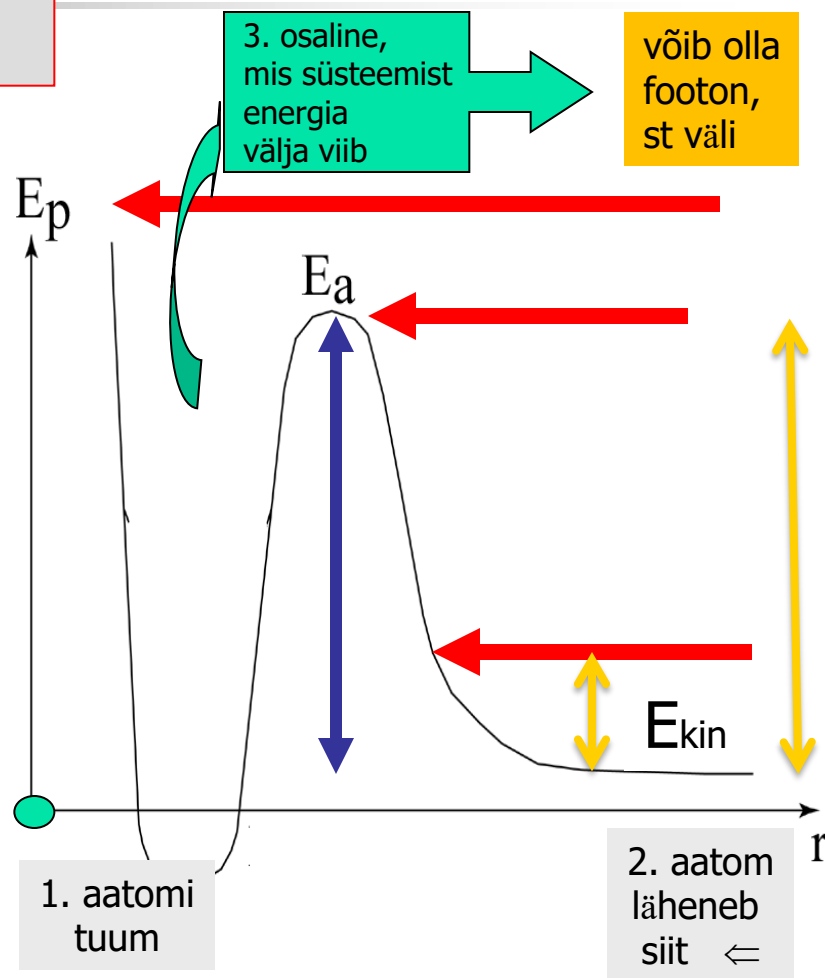
**Light-induced
functional
motions
 μ s to ms**



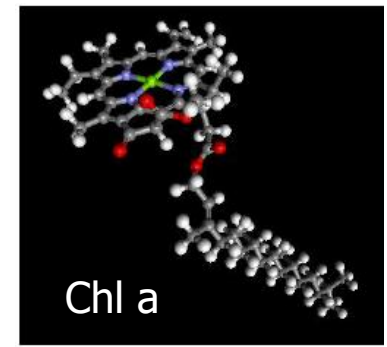
Aatomite vastastikmõju kirjeldav potentsiaalne energia

Molekul on püsiv aatomite kooslus, millel on temale ainuomased omadused
Nende olemasoluks vajalik ja piisav tingimus on, et aatomid asuksid potentsiaaliaugus

- Potentsiaaliauk moodustub
 - erimärgiliste laengute tõmbuvatest ja
 - samamärgiliste laengute tõukuvatest harudest
- Aktivatsioonienergia barjääri tingib elektronide vastastikmõju
- Koordinaatide alguses oleva barjääri aga tuumade vastastikmõju
- Molekul tekib
 - (i) kui osa aatomite suhtelise liikumise kineetilist energiat dissipeerub (viiakse süsteemist välja)
 - (ii) tunnelefekti vahendusel



Molekulid aatomitest: Kaks põhimudelit

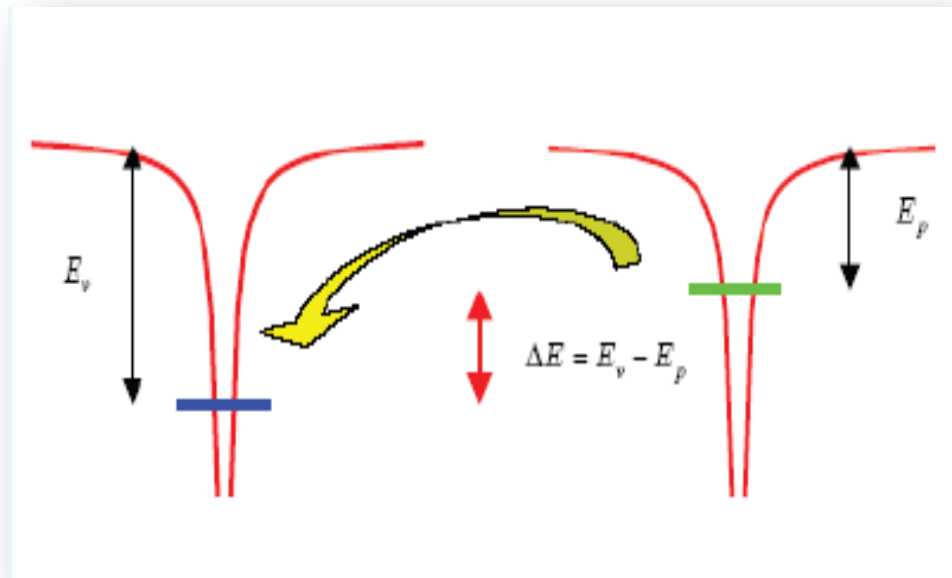
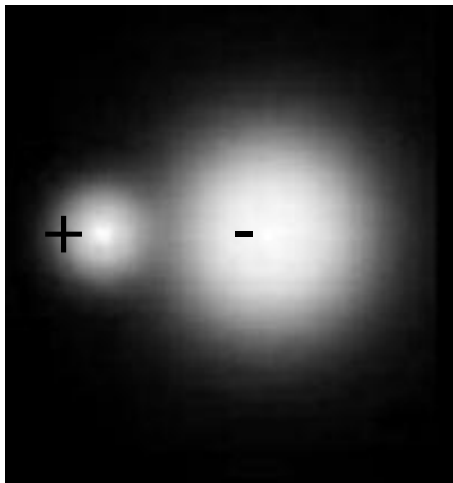


- Valentssidemete (VS) mudel
Sideme polaarsuse järgi eristatakse
 - Ioonset
 - Kovalentset
- Molekulaarorbitaalide (MO) mudel

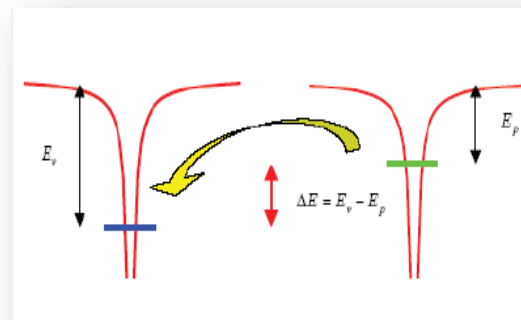
Lisaks nende kõikvõimalikud vahepealsed kombinatsioonid

ioonsete valentssidemete mudel

- Eeldus: Väike elektronpilvede kattumine
- Side tekkib elektronide **annetamise** tulemusel
- **Stabilisatsioonienergiasse** panustavad
 - ionisatsioonienergia ja elektronafiinsuse vahe
 - vastasmärgiliste **ioonide kuloniline tõmbeenergia**

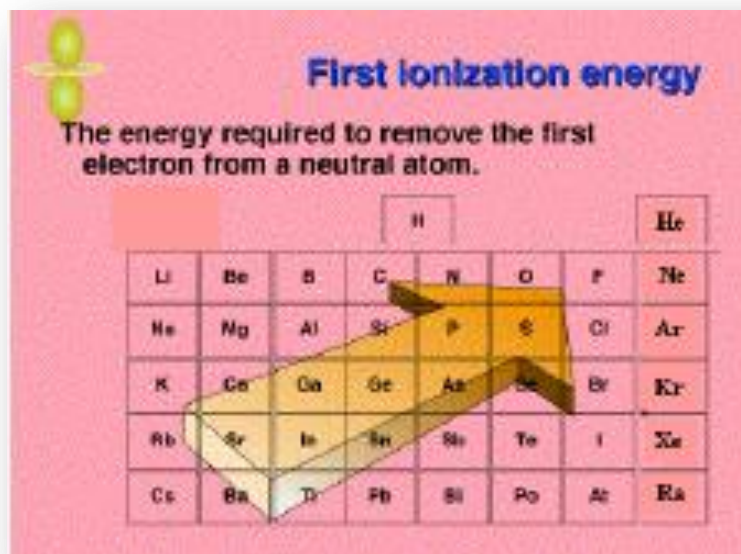


Ionisatsioonenergia ja elektroni afiinsus

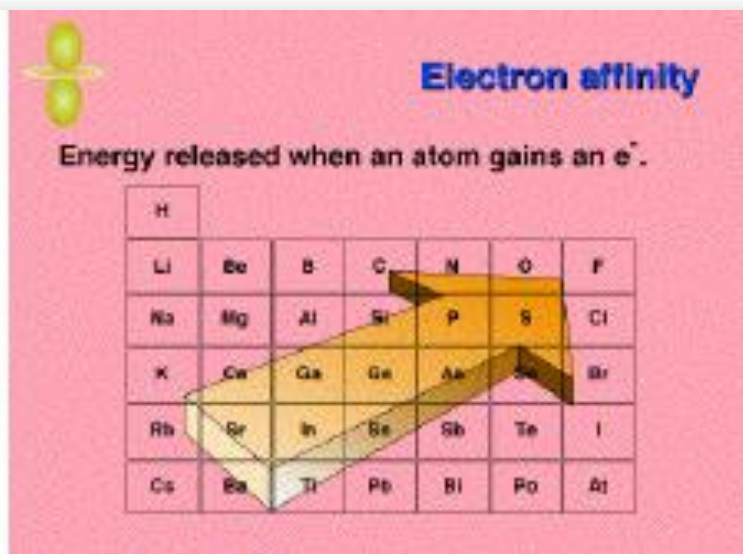


- Elektroni **ionisatsioonenergia** on energia, mis on vajalik **lisada** elektriliselt **neutraalsele** aatomile, et temast **eralduks** elektron (aatom ioniseerub)

- Elektroni **afiinsus** on energia, mis **vabaneb** elektroni lisamisel elektriliselt **neutraalsele** aatomile



Metallid on suuremad ja annavad kergesti elektrone ära

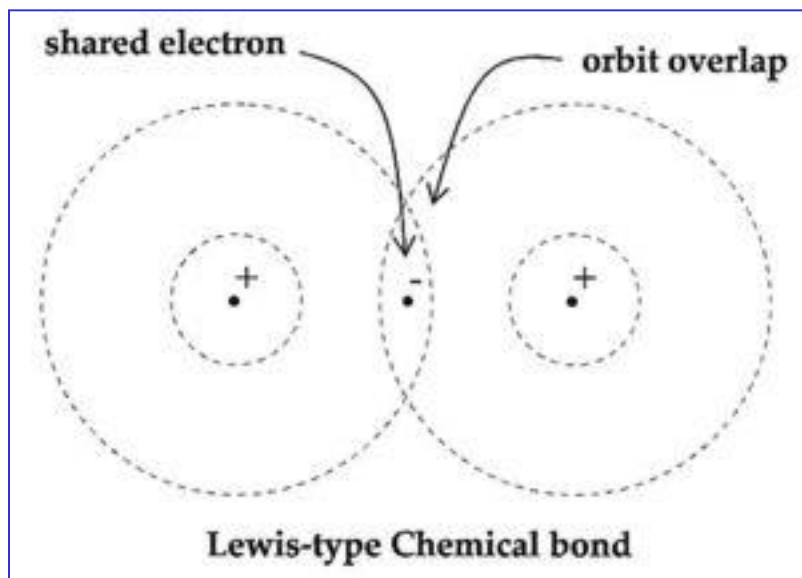


Mittemetallid on väiksemad ja võtavad elektrone meelsasti vastu

Kovalentsete valentssidemete mudel

(Gilbert Lewis, 1916; Linus Pauling 1920-30)

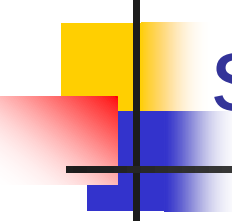
- Eeldus: Elektronpilvede tugev kattumine
- Tekib elektronide ühistamise tulemusel
- Stabilisatsioonenergia peamine allikas on elektronide poolt hõivatava ruumiosa kasv



Particle in the box model

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$



Aatomite ja molekulide vaheliste sidemeenergia muutumine ruumis

- Ioonne (kuloniline) side (toimib aatomite vahel)

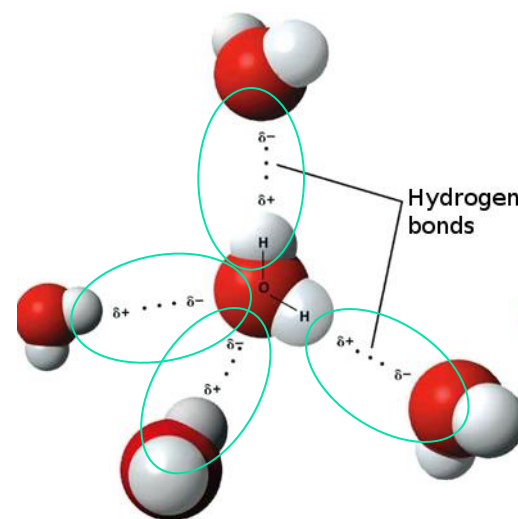
$$E_{pot}^{eri}(r) = -k_e \frac{qQ}{r}$$

- Kovalentne side (toimib aatomite vahel)

$$E_{pot}^{eri}(r) \propto -e^{-ar}$$

Valentssidemete (nii ioonse kui ka kovalentse) mudeli põhipuudus

- Valents-sidemete teooria, mida nimetatakse ka lokaliseeritud elektronpaaride teooriaks, ületähtsustab keemiliste sidemete lokaalset iseloomu



Molekulaarorbitaalide mudel

(Mulliken, Hund 1920-30)

Suprpositsiooniprintsiibist:

$$\psi_{MO^{\pm}} = c_A \psi_{1s}(A) \pm c_B \psi_{1s}(B)$$

- Käsitleb elektrone kuuluvana kogu molekulile
- Ideelt sarnane aatomite teooriaga, va asjaolu, et tegemist on kahe või enama tuumaga, mis üheaegselt elektrone seovad
- Otsitakse kogu molekulile vastavat lainefunktsiooni kui algebralist summat molekuli moodustavate aatomite orbitaalide lainefunktsioonidest (kasutades superpositsiooniprintsiipi)
- Siit ka nimi LCAO-MO: *Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals*, lühidalt MO meetod
- MO tähistab elektroni leiupiirkonda, st piirkonda, kus elektron molekulis asub
- MO-d hõlmavad kogu molekuli, mitte üksikuid aatomeid

Siduvad ja tõukuvad MO-d

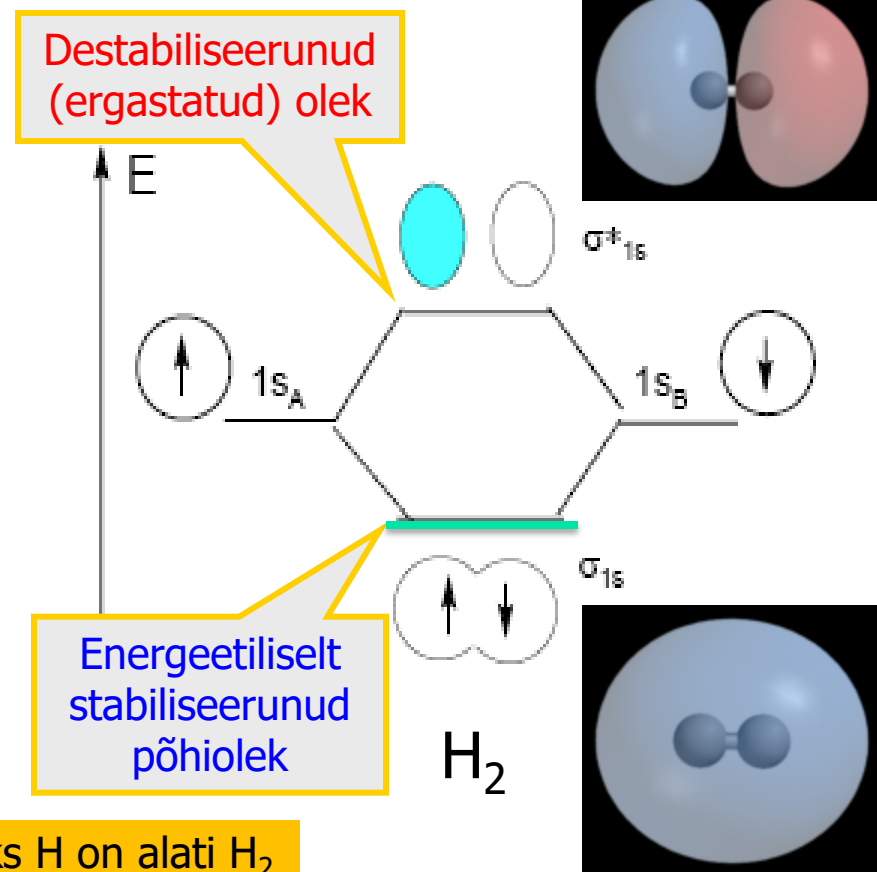
Mittesiduv (anti-bonding)

$$\psi_{MO-} = c_A \psi_{1s}(A) - c_B \psi_{1s}(B)$$

Siduv (bonding)

$$\psi_{MO+} = c_A \psi_{1s}(A) + c_B \psi_{1s}(B)$$

- Igast AO-st (ka mitteasustatust) tekib N MO-i (kus N =aatomite arv)
- Osa neist MO-dest on **siduvad** (*bonded*), teine osa **mittesiduvad** (*anti-bonded*)
 - Viimaseid tähistab *-märk
- Igale MO-le mahub vastavalt Pauli tõrjutusprintsibiile kuni 2 vastasspinniga elektroni
- Keemilise sideme tugevus sõltub **asustatud** siduvate ja mittediduvate orbitaalide vahest
 - Siduvate ja mittediduvate sidemete võrdse arvu korral molekul ei moodustu



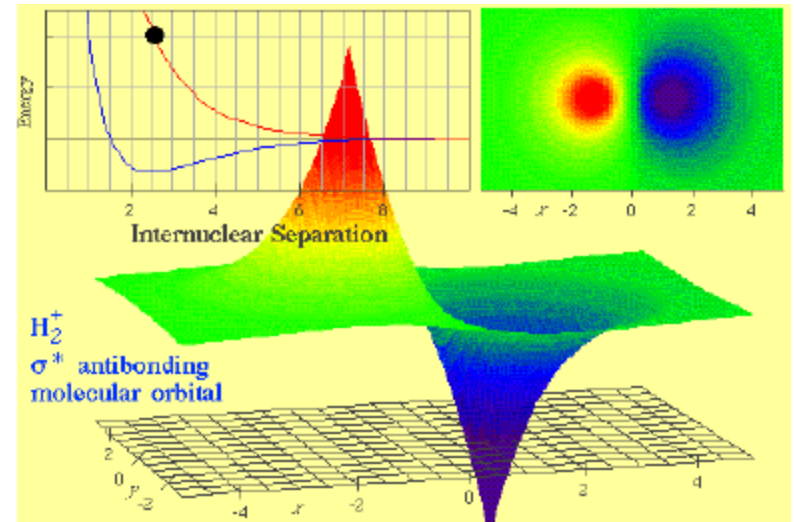
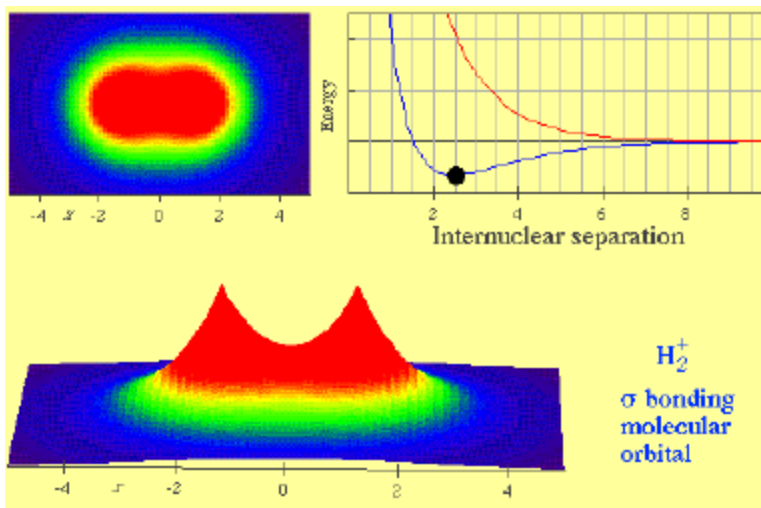
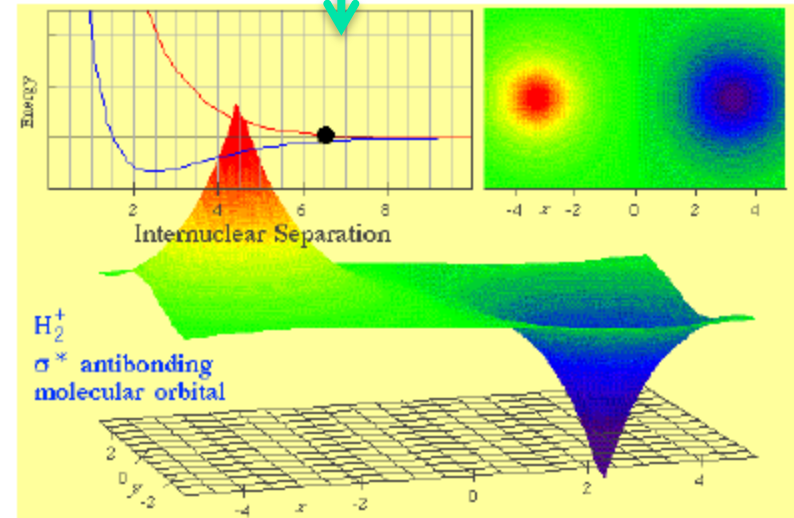
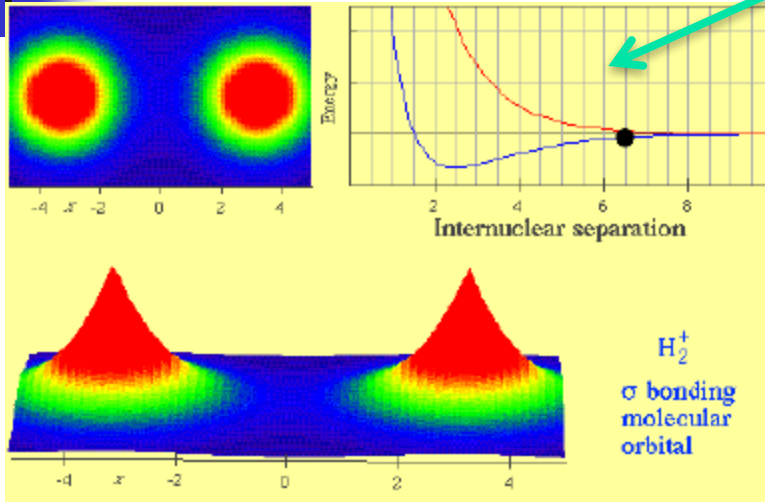
See seletab, miks H on alati H_2 kujul, aga He_2 ei eksisteeri

Kõige lihtsama molekuli

H_2^+ MO mudel

Mittesiduv: $\psi_{MO-} = c_A \psi_{1s}(A) - c_B \psi_{1s}(B)$

Siduv: $\psi_{MO+} = c_A \psi_{1s}(A) + c_B \psi_{1s}(B)$



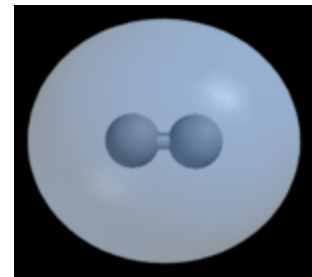
MO-d on AO interferentsi tulemus: Elektronide leiutõenäosus lainetab

Siduv (madalama energiaga)

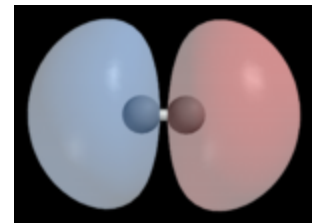
$$\begin{aligned}\psi_{MO+}^2 &= [\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)]^2 \\ &= \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)\end{aligned}$$

Tõukuv (kõrgema energiaga)

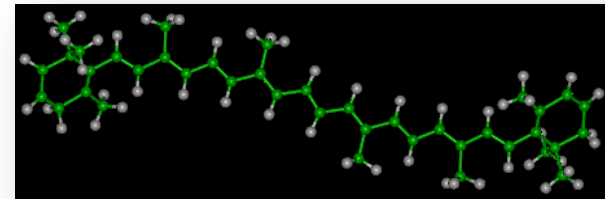
$$\begin{aligned}\psi_{MO-}^2 &= [\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)]^2 \\ &= \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)\end{aligned}$$



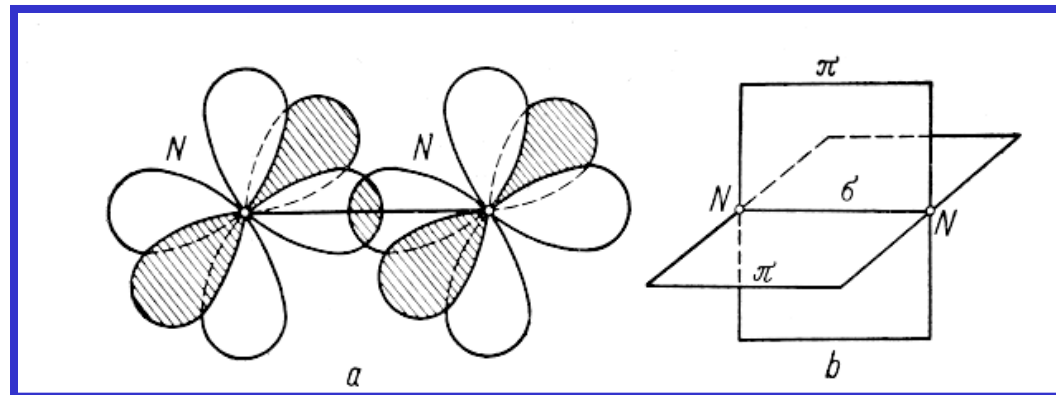
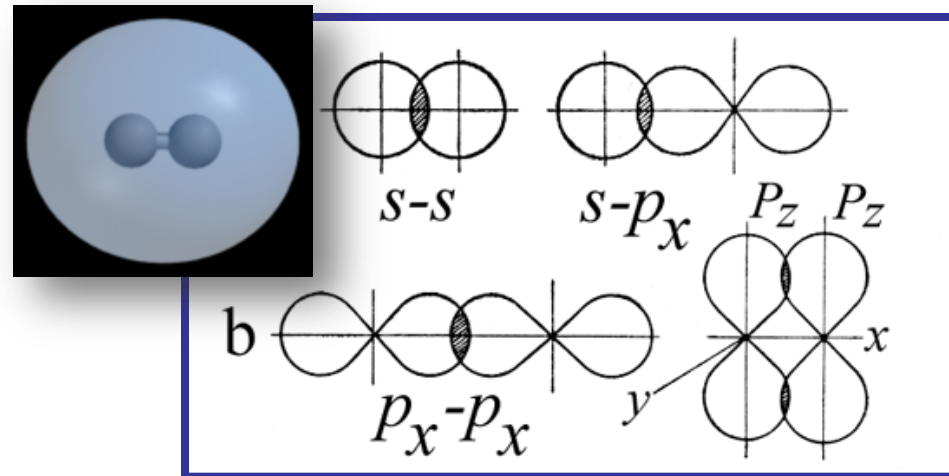
H₂



Valentssidemetega sarnaselt on MO-d ruumis suunatud



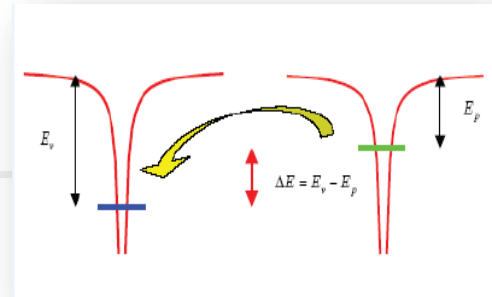
- See põhjendab molekulide erinevaid ruumilisi vorme
 - MO kuju määrab tema lainefunktsiooni sõmpind
 - Seega sõltub molekuli kuju teatud määral ka paarduvate aatomorbitaalide kujust
 - Eristatakse
 - Sigma (σ)-tüüpi
 - Pii (π)- tüüpi
- MO-sid ja sidemeid
- π - tüüpi sidemed ei lase aatomeid üksteise suhtes pöörelda



Heteroaatomilised molekulid:

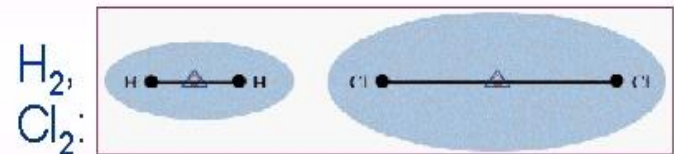
Sideme polariseeritus

- Elektroni erinev tõmme (elektronegatiivsus) molekuli moodustavate aatomite poolt põhjustab sideme polariseeritust (- ja + laengu keskmete ruumilist erinevust)
- Ioone side on sideme polariseerituse äärmuslik näide
- Polariseerumise füüsikaline sisu seisneb selles, et elektron molekulis eelistab alati madalama energiaga AO, mis kindlustab madalama koguenergiaga, seega stabiilsema, MO

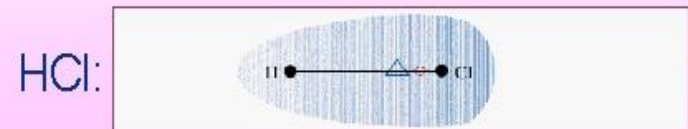


Electronegativity

- Polarity refers to a separation of positive and negative charge. In a **nonpolar** bond, the bonding electrons are shared equally:

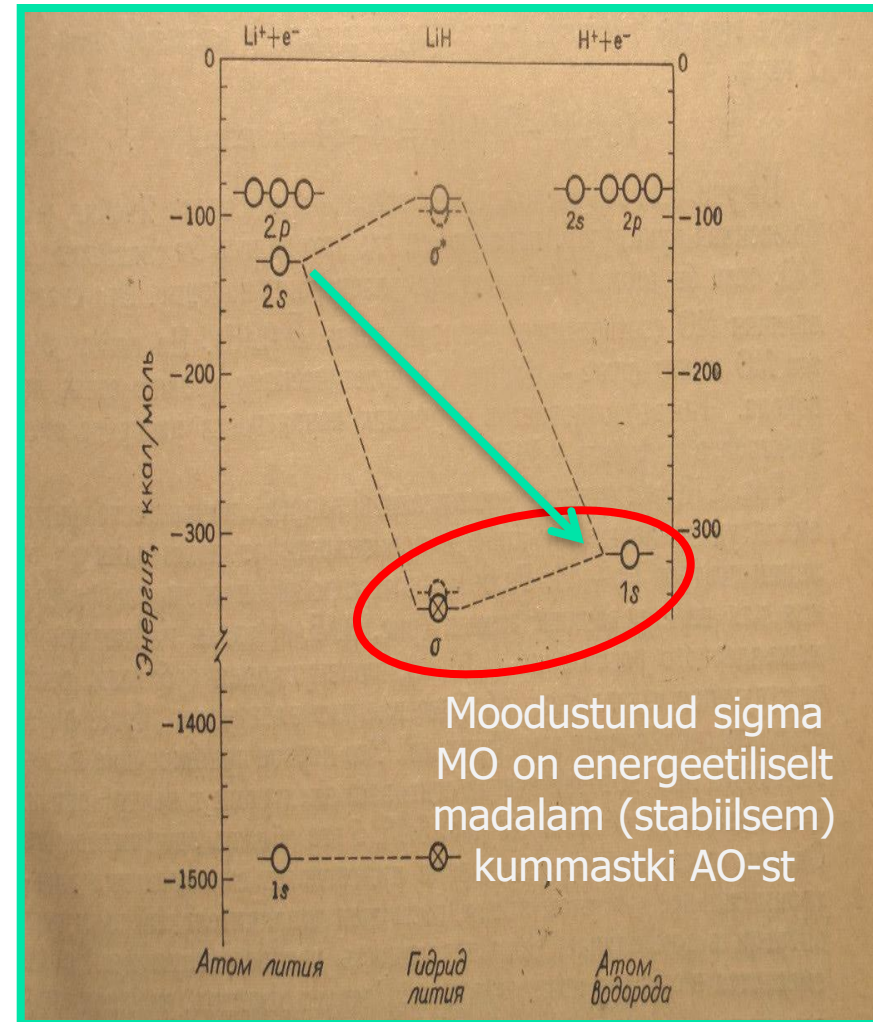


- In a **polar** bond, electrons are shared unequally because of the difference in Z_{eff} .



Oksüdeerijad (elektroni pärijad) ja redutseerijad/taandajad (elektroni pärandajad)

- Enamik biokeemilisi reaktsioone on **redoksreaktsioonid**
- LiH: Li tuumas on 3 prootonit. Tema kahe 1s elektroni orbitaal on madalamal, kuid paardumata 2s elektroni orbitaal kõrgem, kui 1s elektroni orbitaal H-s
- H on seega LiH puhul elektronegatiivsem pool, ehk ta on selles paaris **oksüdeerija** tõmmates elektroni oma vabale orbitaalile (Li aga on redutseerija)
- Elektroni **vastuvõtja** (H) taandub e redutseerub, äraandja (Li) aga oksüdeerub
- Hapnik on üks tugevamaid oksüdeerijaid ($1s^2 2s^2 2p^4$)





Bioloogias levinud sidemetüüpe aatomite vahel molekulis ja molekulide vahel aines

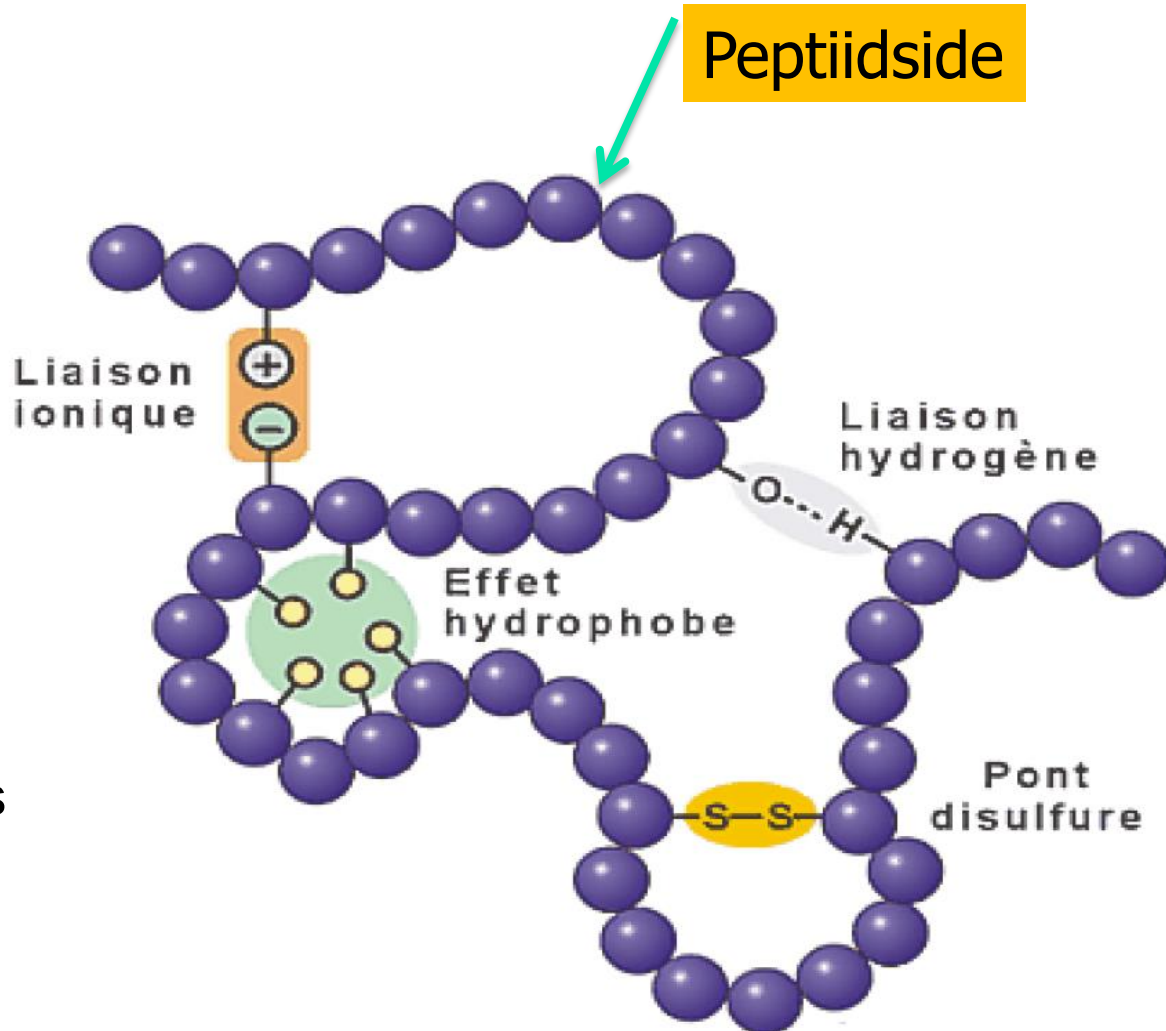
- Peptiidside: molekulis
 - Vesinikside: molekulis ja molekulide vahel
 - Doonor-aktseptor side: molekulis ja molekulide vahel
 - Koordinatsiooniside: molekulide vahel
 - Resonantsside: molekulis ja molekulide vahel
 - Mittespetsiifiline Van der Waalsi side: molekulis ja lausaines molekulide vahel
- Anname endale siinkohal selgelt aru, et tegemist on keemiateaduse arengu ajaloost ja uurijate eelistustest lähtuvate lähendustega, mitte range teooriaga
 - Paremini me (praegu veel) ei oska

Valgu näide

The word **protein** came from the greek word "Prota", meaning "of primary importance".

The name was introduced in 1838 by **Jons Jakob Berzelius**.

- Valgud on elu materiaalne alus
- Osalevad praktiliselt kõikides rakuprotsessides
 - Ensüümid
 - Raku skeleti osad
 - Lihasrakud
 - Hormoonretseptorid
 - Membraanvalgud, mis kindlustavad aine transpordi läbi rakumembraani

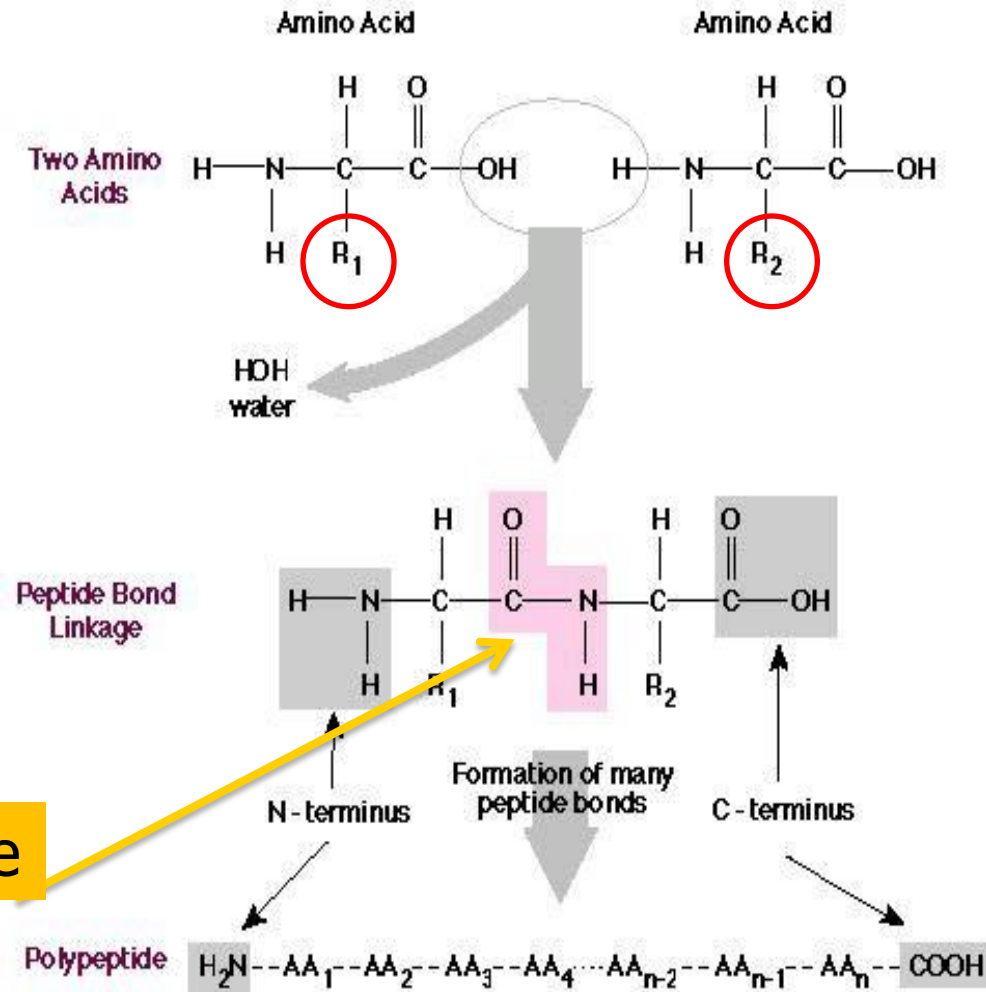


Valgu primaarstruktuuri eest vastutab peptiidside

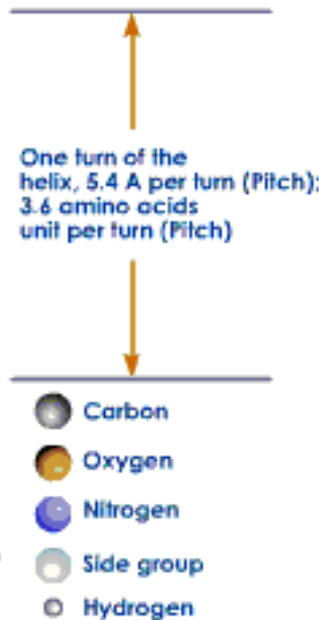
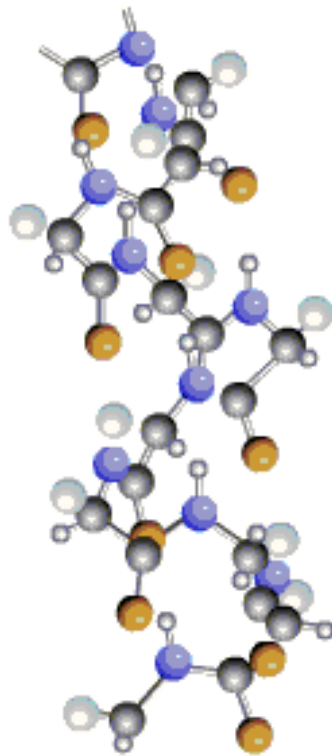
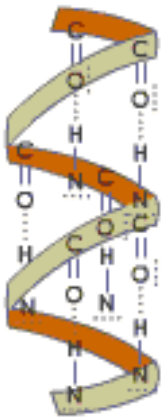
- Valkude struktuur ja omadused on suuresti määratud **peptiidsideme** omadustega
- Peptiidside moodustub ühe aminohappe **karboksüülrühma** $-\text{COOH}$ ja teise aminohappe **aminorühma** $-\text{NH}_2$ vahel
- Primaarstruktuuri järjestus: N-lõpp (*N-terminus*) vasakul, C-lõpp (*C-terminus*) paremal

Planaarne jäik side

7.7 FORMATION OF A PEPTIDE BOND



Peptidahelate eelistatud konformatsioonid: α -spiraal ja β -voldik

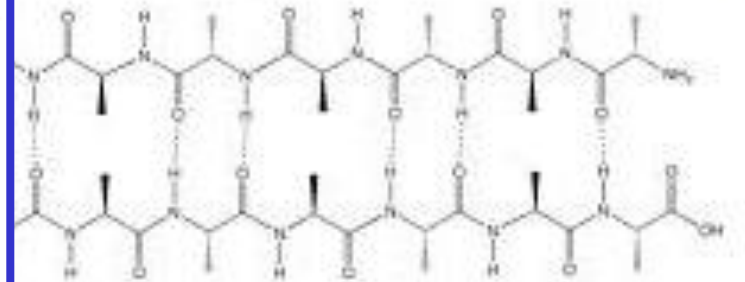


Pauling & Corey

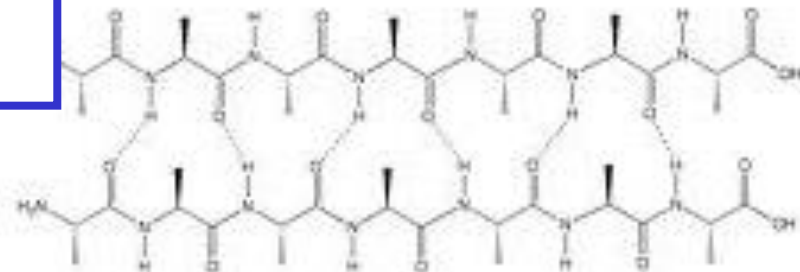


0.5 Å

Anti-parallel



Parallel



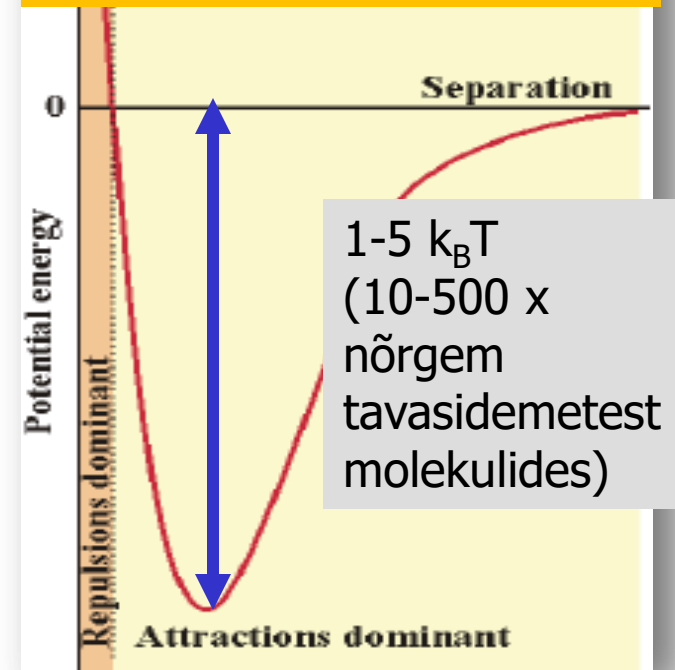
Mittespetsiifilised sidemed molekulide vahel: Van der Waalsi jõud

Geko püsib klaasi küljes tänu vdW jõududele



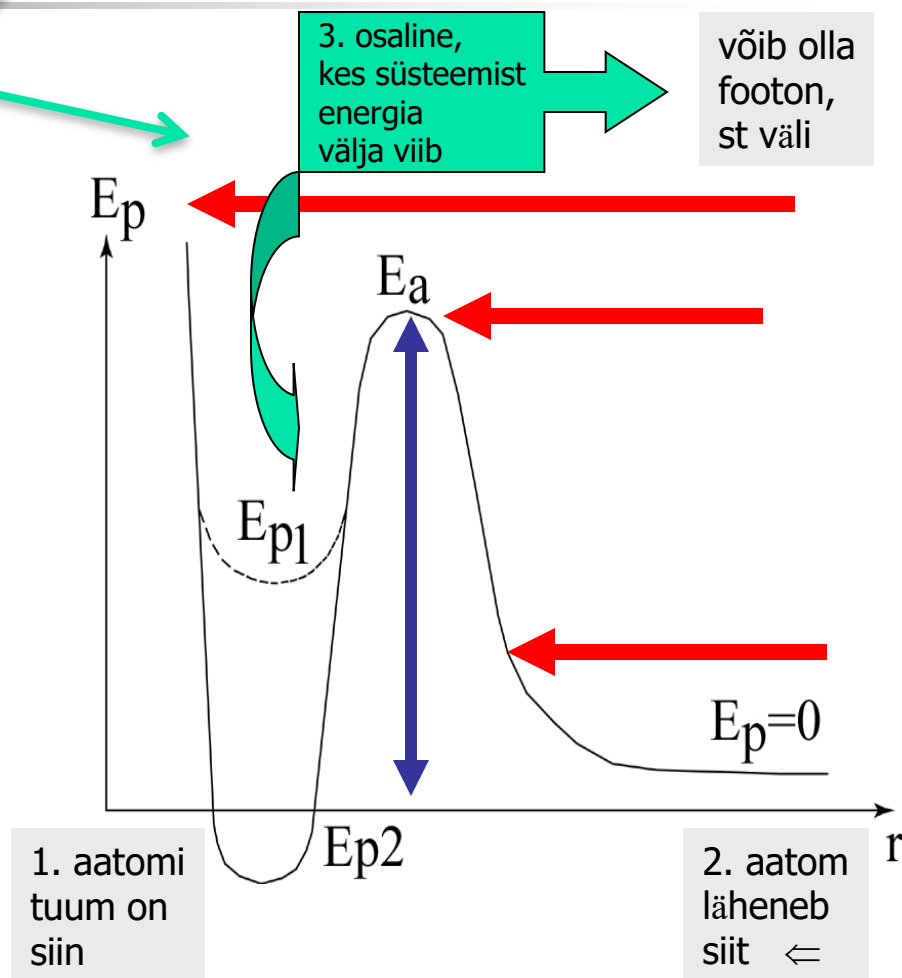
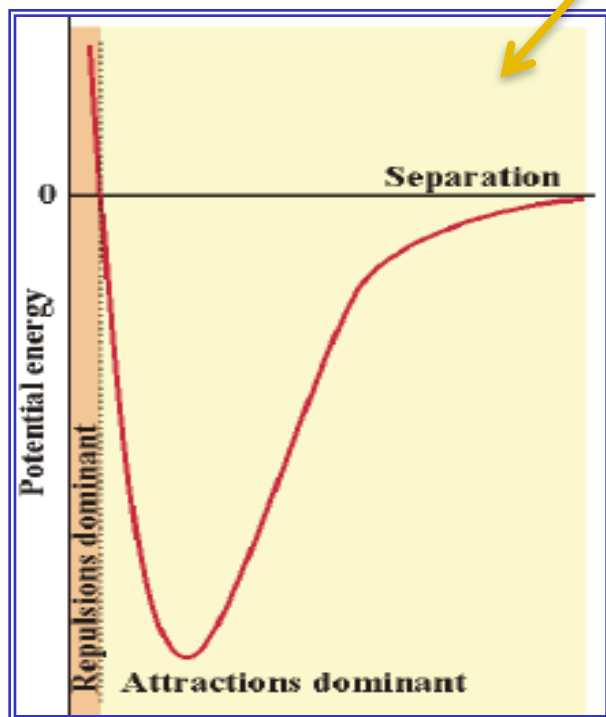
- Elektriliselt neutraalseid molekule siduvaid jõudusid kutsutakse üldiselt **van der Waalsi jõududeks**
- Van der Waalsi jõud esinevad ka aatomite vahel: aga energia võrreldes ionsete/kovalentsete sidemetega väike ja side pikk, seepärast molekulide tekkimise protsessi vähetähtis.
- Muutub oluliseks molekulidevahelise jõuna
- Oma iseloomult on vdW jõud (polarisatsioonilised) **elektrilised jääkjõud**

Auk madal, side pikk (~ 1 nm) ja barjäär puudub!



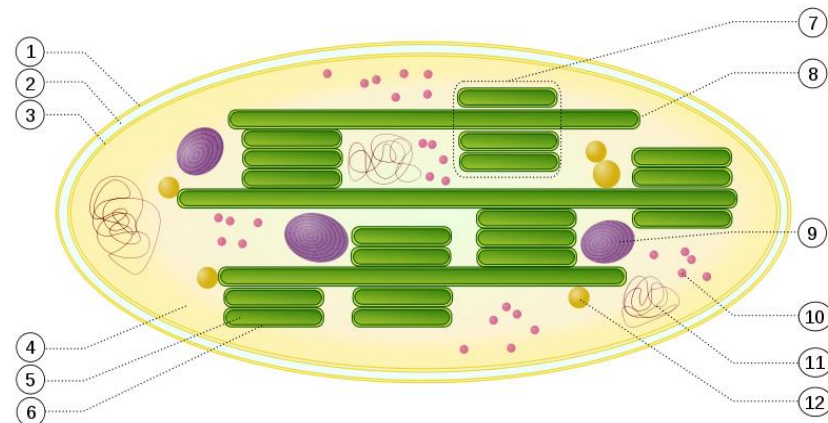
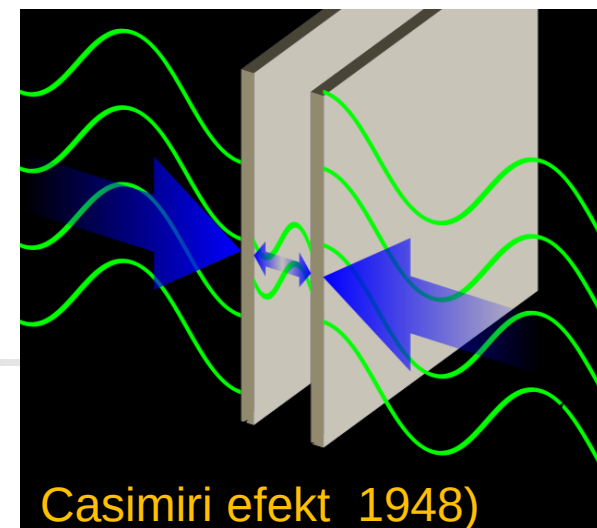
Vastastikmõju potentsiaalne energia aatomite vahel molekulis ja molekulide vahel lausaines

Märgake erinevust!



Jõud justkui mitte-millestki

- Van der Waalsi jõudude/interaktsioonide sügavam põhjus on elektromagnetilise välja kvant-fluktuatsioonid
- Lähedalasuvate kehade vahel ilmneb kvantiseeritud elektromagnetilise välja null-võnkumiste fluktuatsioonidest tingitud jõud
 - Tulemusena mõjub 10 nm kaugusel asuvatele molekulidele rõhk ~ 1 atm



Kloroplasti sisevaade, kus on näha
tülakoidmembraanid.
Neid hoiavad koos vdW jõud

Aatomite ja molekulidevaheliste sidemeenergia ruumiline käik

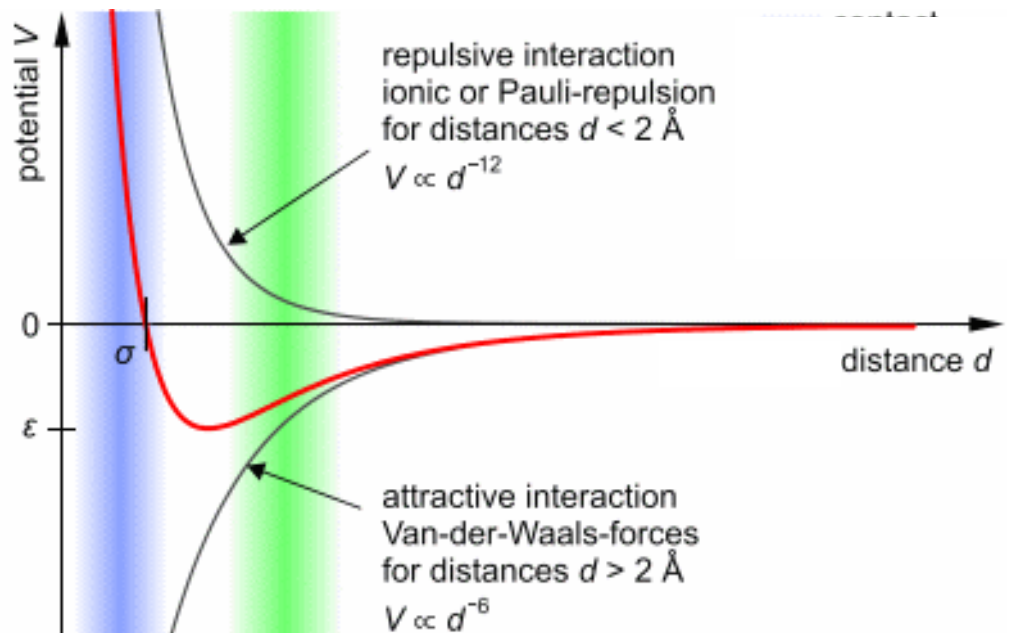
- Van der Waalsi side (toimib molekulide vahel)
 - on ioonse ja kovalentse sidemega võrreldes pikem

- VdW sideme energia täpne käitumine ruumis pole enamasti teada
 - Mõistlik lähendus: Lennard-Jonesi (6-12) potentsiaal

LENNARD-JONES potential

$$V(d) = 4\epsilon \left(\underbrace{\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12}}_{\text{repulsion (short range)}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{d} \right)^6}_{\text{attraction (long range)}} \right)$$

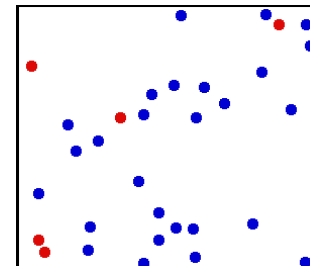
$\epsilon, \sigma = \text{const}$



Atomaarsete ja molekulaarsete sidemeenergiate & -pikkuste võrdlus

Sideme liik	Sideme pikkus (nm)	Sideme energia (kJ/mol)
Kovalentne (C, N, O) ühekordne	0.154-0.149	200-250
kahekordne	0.134-0.121	500-600
kolmekordne	0.120-0.110	800-900
Ioonne (NaCl)	0.21	410
Doonor-aktseptorside	>0.15	50-200
Vesinikside	0.27-0.31	5-60 (bioloogias 10-40)
van der Waalsi sidemed	□1	2-40

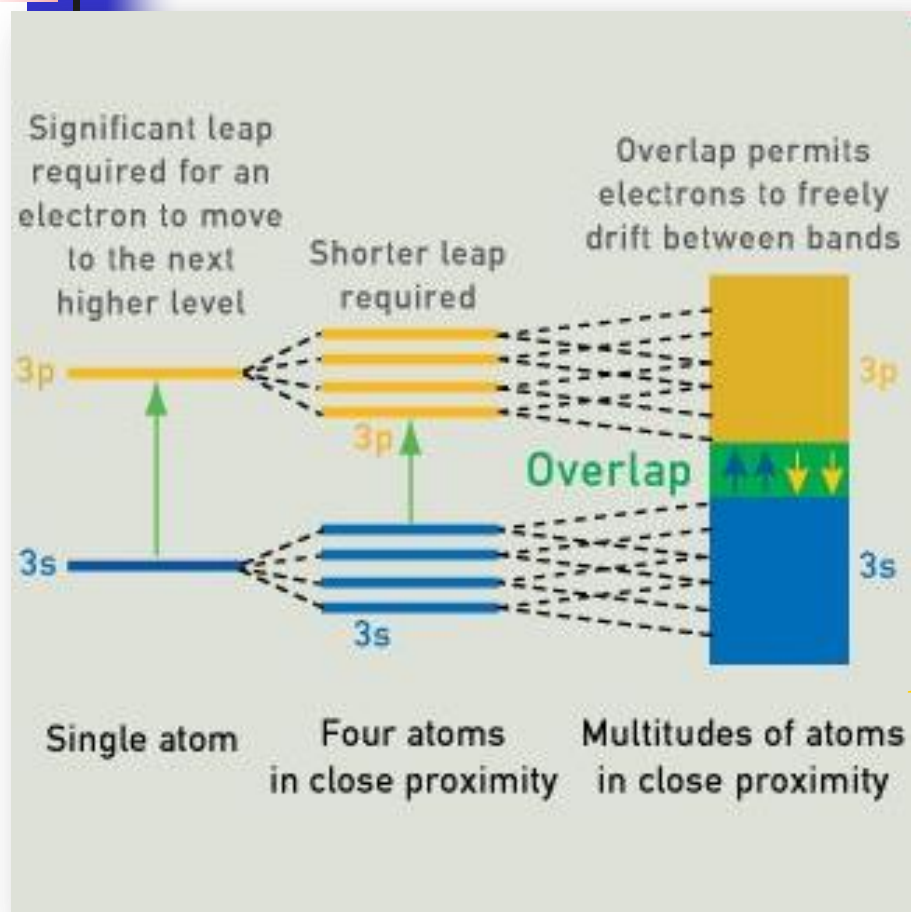
Hinnang skaalal tugev-nõrk selgub võrdluses. Antud juhul on paslik võrrelda soojusliikumise keskmise kineetilise energiaga $RT = 2.44 \text{ kJ/mol} \sim 1/40 \text{ eV}$



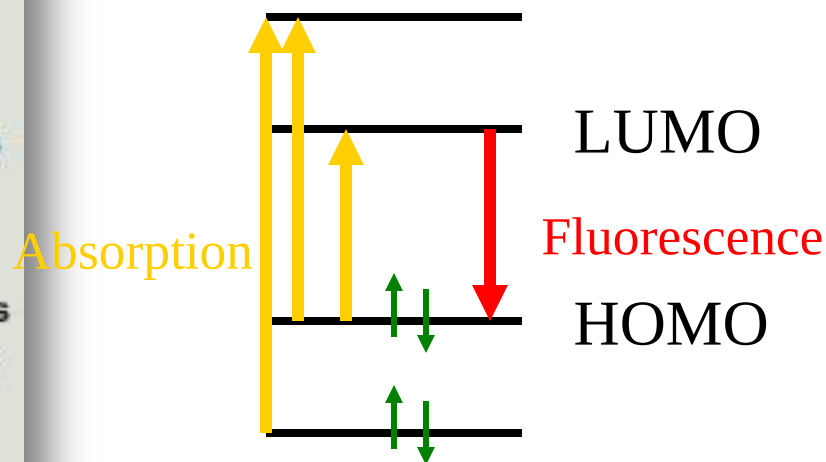
1 eV=96.5 kJ/mol



Ainete (aatomitest tahkisteni) energiaspektrid on unikaalsed



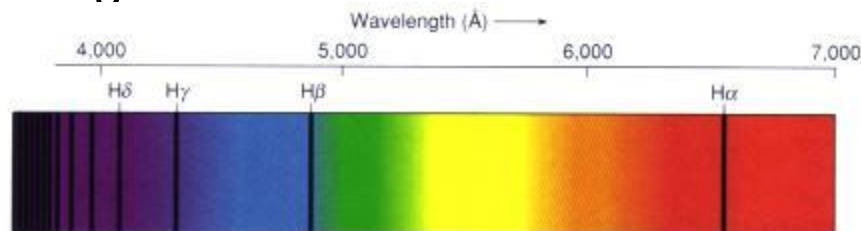
- Neid nn “näpujälgi” kasutatakse laialdaselt ainete uurimisel ja analüüsil
- Jälgitakse siirdeid erinevate kvantolekute vahel (energia pole kvantmaailmas pidev)



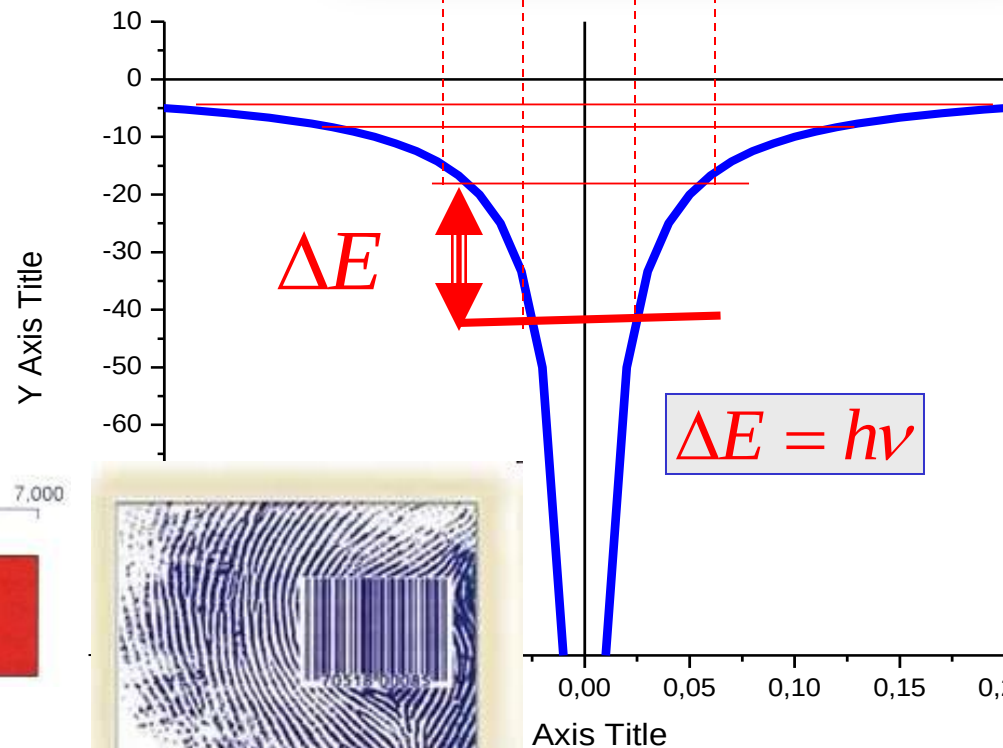
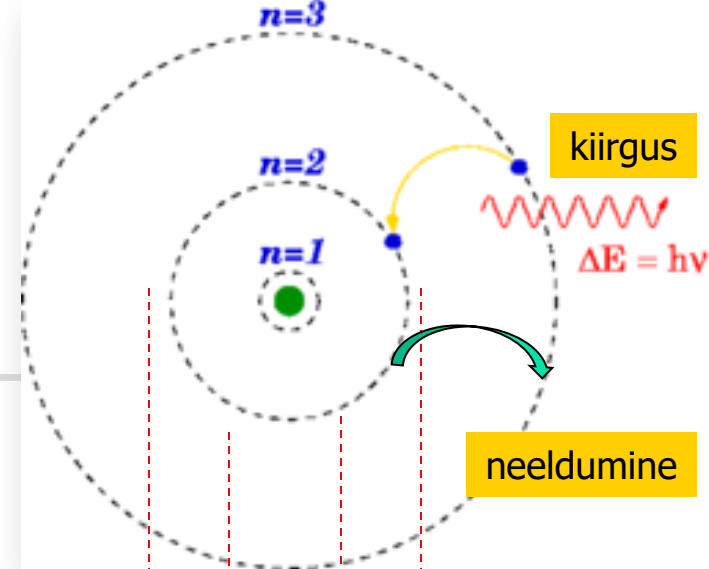
NB! Spektrid mõõdavad/esitavad energiavahesid, mitte energiat kui sellist!

Orbitaalidevahelised elektronsiirded

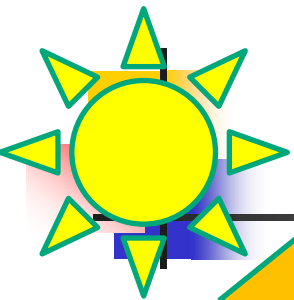
- Aatomi/molekuli elektronide energianivoode vahelistel siiretel **kiiratakse** footon, kui üleminek toimub tuumale **lähemale** ja **neelatakse** kvant, kui üleminek toimub tuumast **kaugemale**
- Tulemuseks on karateristlik joonspekter (tema sõrmejalg), mille järgi on aatomeid/molekule kerge ära tunda



H kiirgusspekter spektri nähtavas osas



Spektroskoopiline katse on põhimõtteliselt väga lihtne...

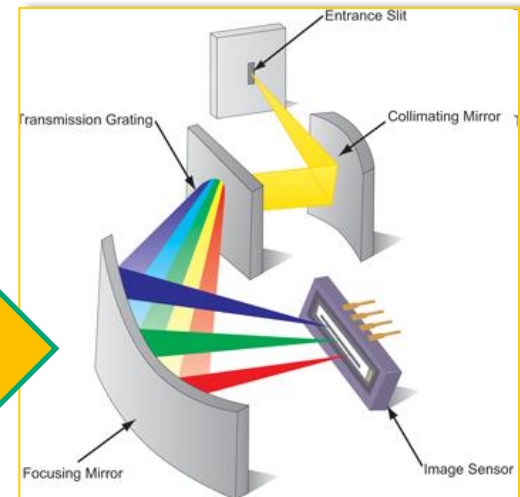


ergastus

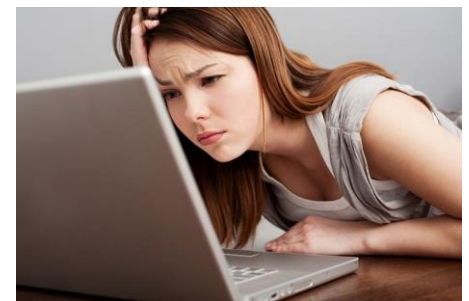


koste

Signaali
registreerimine

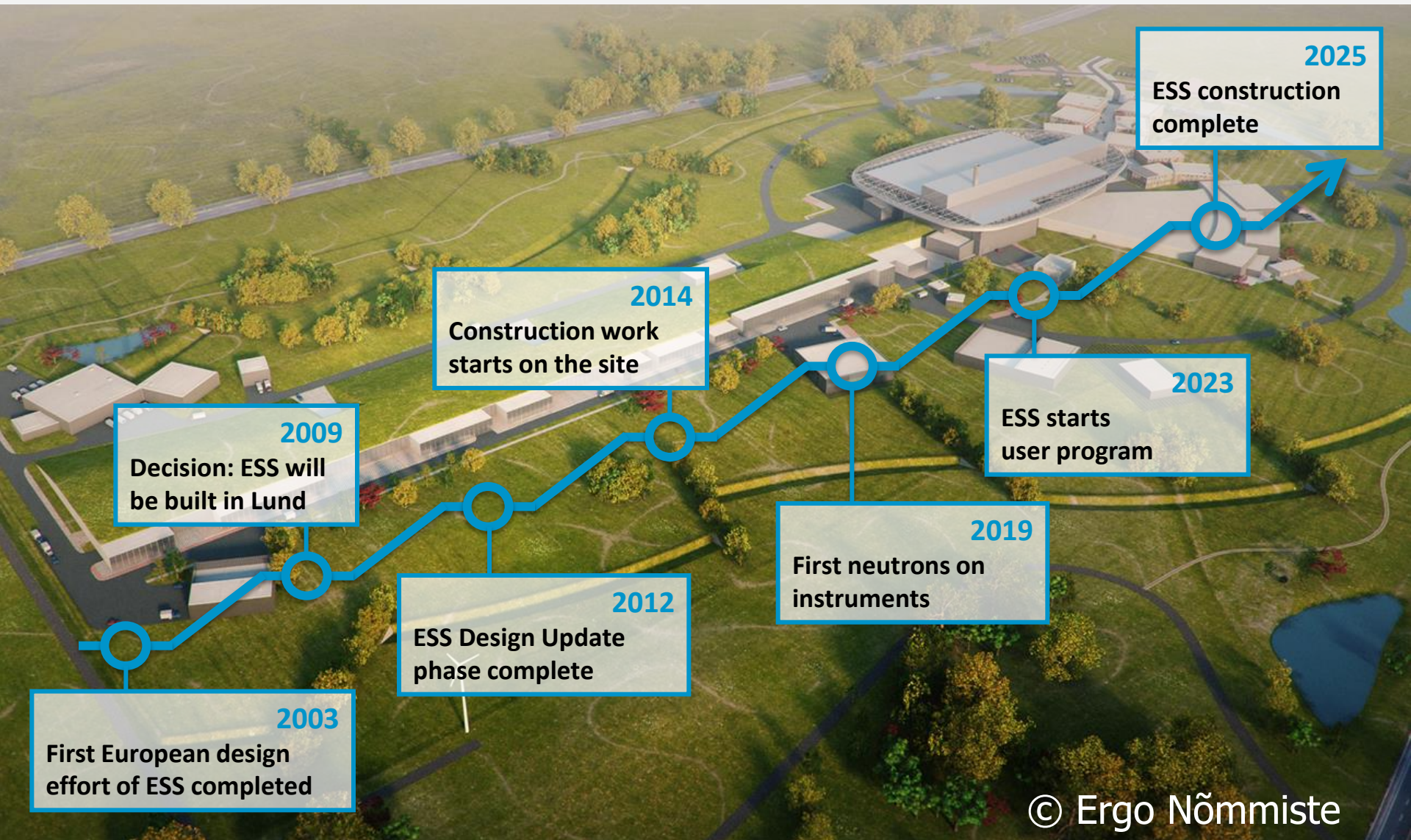


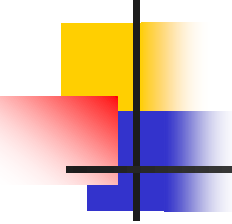
ja analüüs



Uurimisobjekt

...kuigi mõni seade võib üle mõistuse suur, keeruline ja kallis olla: ESS Lundis





... ja erinevates meetodites orienteerumine nõuab vilumust

❖ „Töötava“ keha järgi

- **Footon**
(elektromagnetilise kiirguse, optiline) spektroskoopia
- **Elektron-**
elektronspektroskoopia
- **Neutron** -
neutronspektroskoopia
- **Osakese**
(aatom/ion/molekul)-
mass-spektromeetria

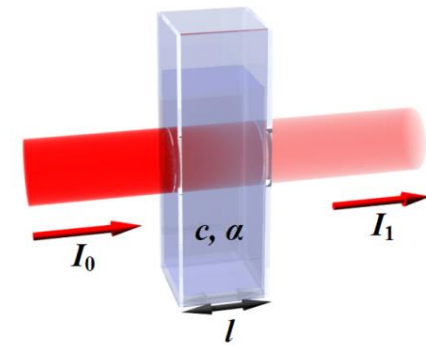
■ Meetodi järgi (mis omadust mõõdetakse)

- Neeldumis- ja
läbipaistvusspekter
- Kiirgusspekter
(fluorestsentsi/
fosforestsentsi)
- Kiirguse
ergastusspekter
- Peegeldumis- ja
hajumisspektrid
(Releigh, Brilloiun,
Raman)
- Korrelatsioonspekter
- Polarisatsioonspekter
(mitu varianti)
- Aeglahutusega spektrid
(erinevad variandid)

□ Mõõtmispiirkonna (sageduse/ lainepikkuse) järgi

- Gamma (Mössbaueri)
- Röntgen
- Ultraviolet (UV)
- Nähtav optiline (VIS)
- Infrapuna (IR)
- Tera Hz
- Raadio
- Tuuma-Magnet-
Resonants (TMR)

Läbilaskvus- (T) ja neeldumisspekter (A)



- Spektri mõõtmiseks mõõdame aine läbilaskvust T erineva lainepikkusega (sagedusega) valguse jaoks

c - molaarne kontsentratsioon, mol/L
 α - absorption coefficient, cm^{-1}
 σ - absorption cross-section, cm^2
 ε - molar extinction coefficient, $(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$

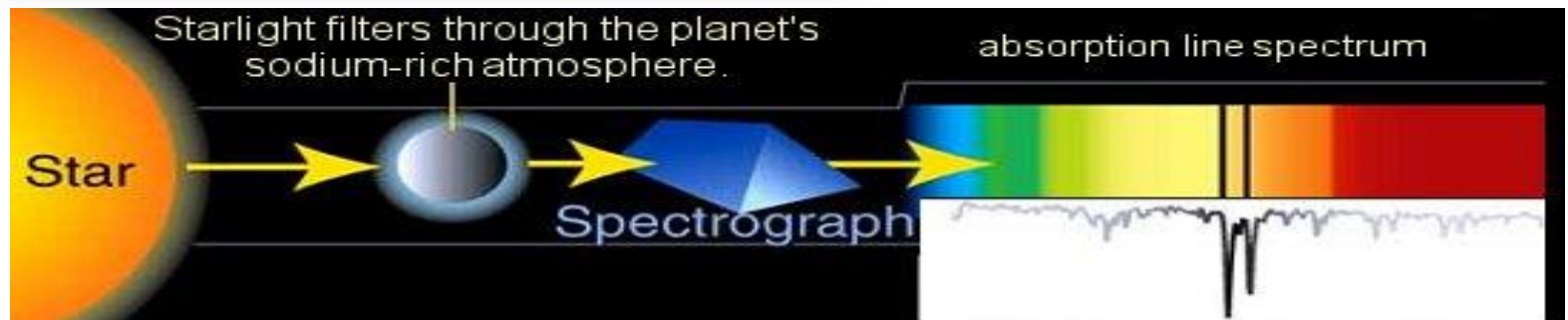
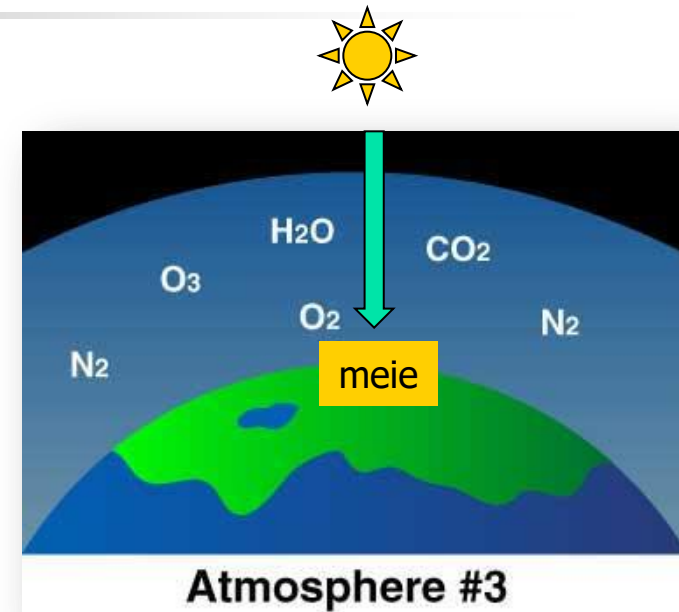
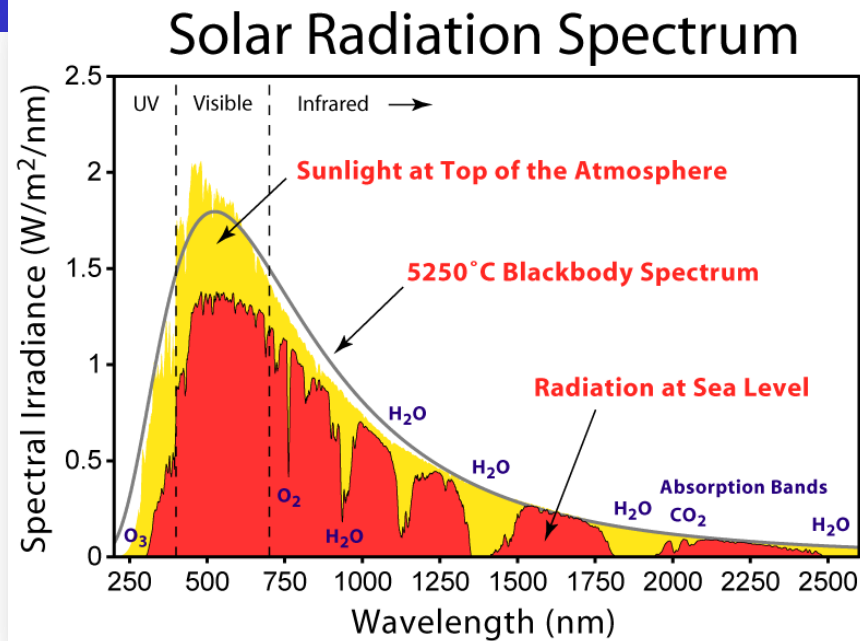
Läbilaskvus

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 10^{-A(\nu)}$$

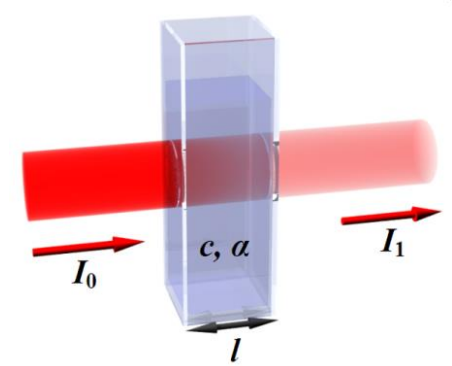
Neeldumise (optiline tihedus) on dimensionitu suurus

$$A(\nu) = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \\ = \alpha(\nu)l = \varepsilon(\nu)lc$$

Päikese spekter Maalt vaadatuna

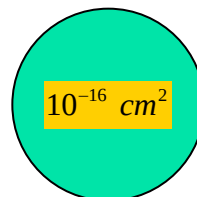


Neeldumine ja neeldumise ristlõige



- Neeldumine (*absorbance*) A ehk optiline tihedus on dimensiononitu suurus
- Neeldumise ristlõige iseloomustab osakese takistust teiste osakeste liikumisele
 - Nt kui viskate vastastikku üksteisele tennisepalle või korvpalle
 - Millal on tõenäosus suurem, et pallid kokku põrkavad?
 - Dimensionon cm^2

$$Chl - a: \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$$



Läbilaskvus

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 10^{-A(\nu)}$$

Optiline tihedus

$$A(\nu) = \varepsilon(\nu)lc = \sigma(\nu)ln$$

Neeldumise ristlõige

$$\sigma(\nu) [\text{cm}^2]$$

Numbriline tihedus

(*number density*)

$$n = cN_A [\text{cm}^{-3}]$$

Valkude aminohapped neelavad UV valgust ja on värvitud

UV spektrid vastavad elektronüleminekutele

Strongest absorption in C=O bond

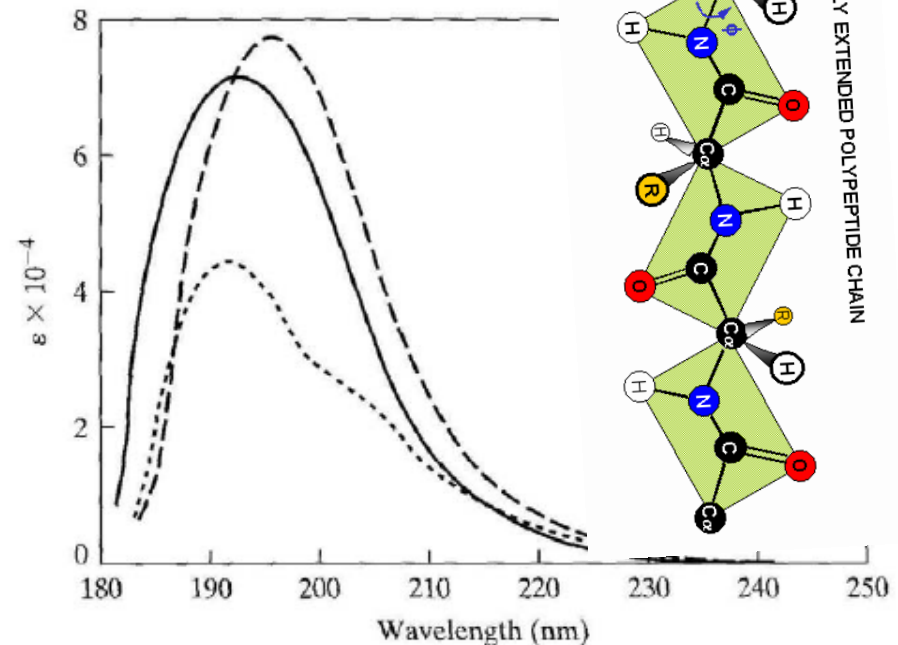
Example Lysine

In a peptide, C=N dipoles couple and add their absorption (oscillator) strengths.

« Excitonic coupling »

Depends on relative orientation of dipoles

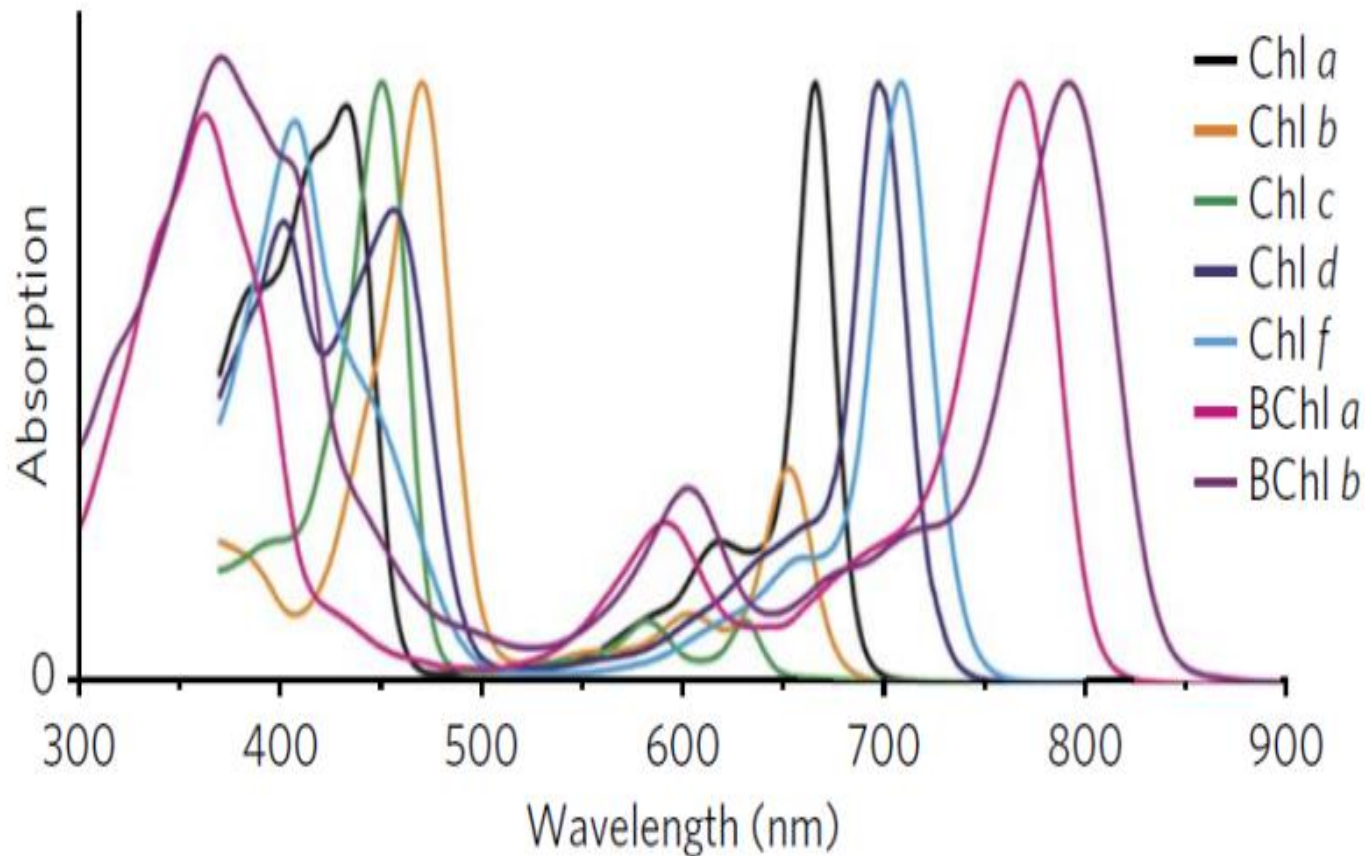
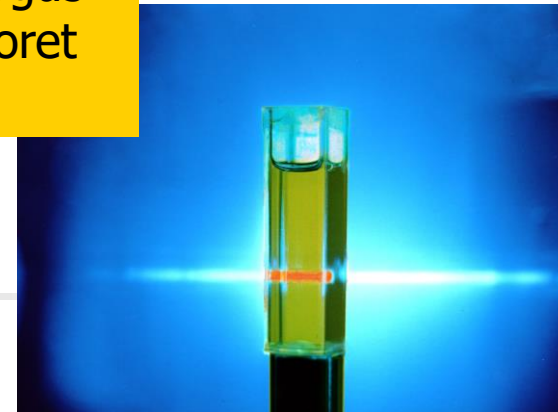
Absorption spectrum sensitive to structure



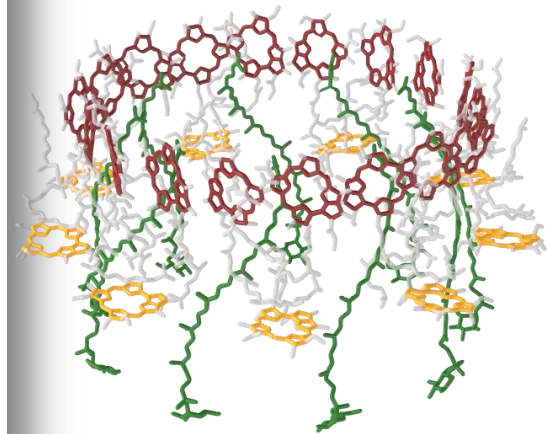
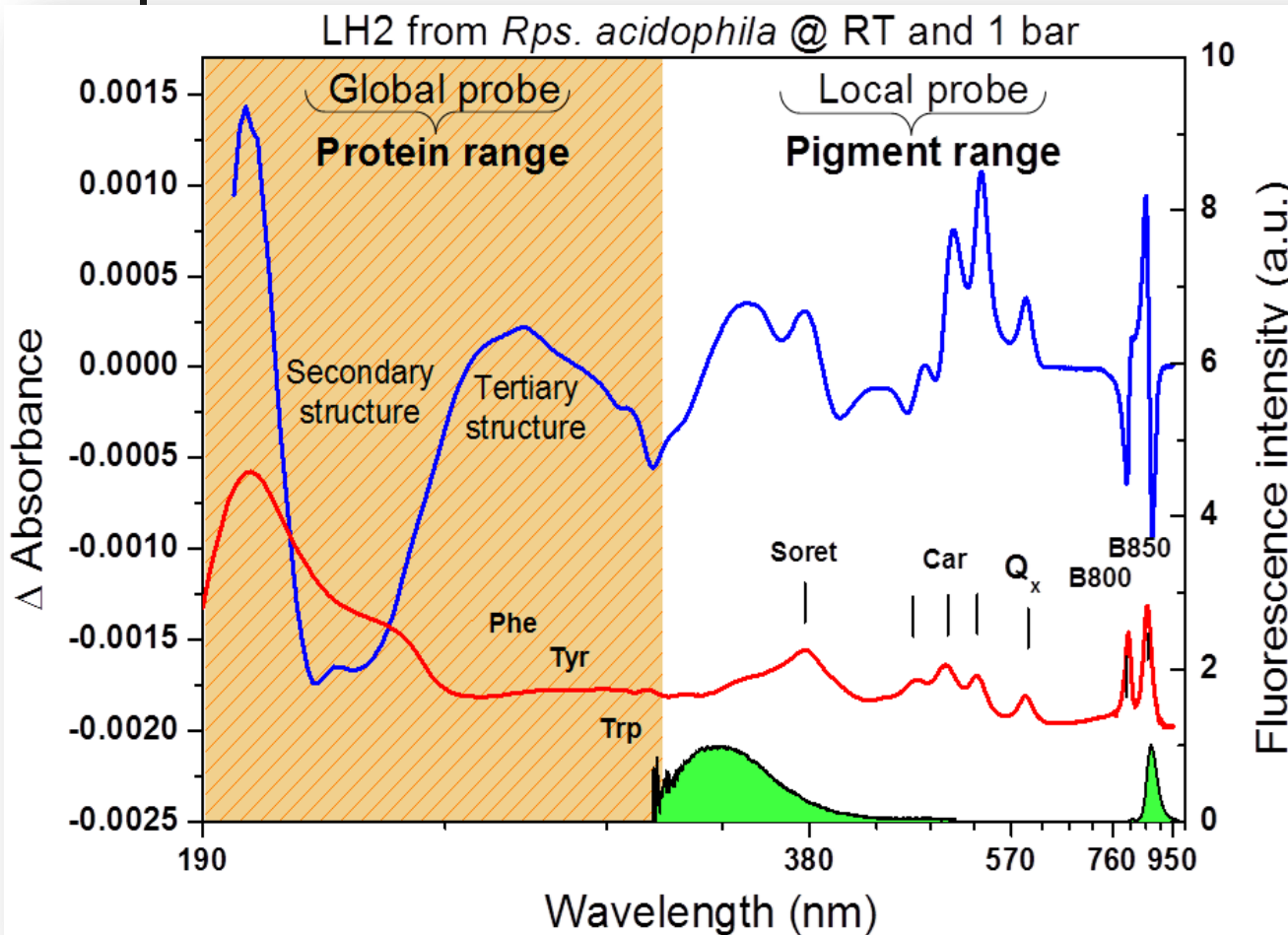
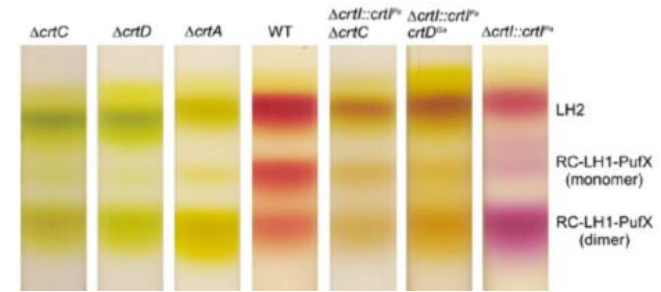
- Värvitu ei tähenda, et valgust ei neelata, vaid et ei neelata nähtava piirkonna valgust
- Must tähendab, et neelatakse kõiki (nähtava piirkonna) sagedusi

Klorofüll *a* punane kiirgus
ergastatuna sinises Soret
neeldumispiirkonnas

Klorofüll spektrid

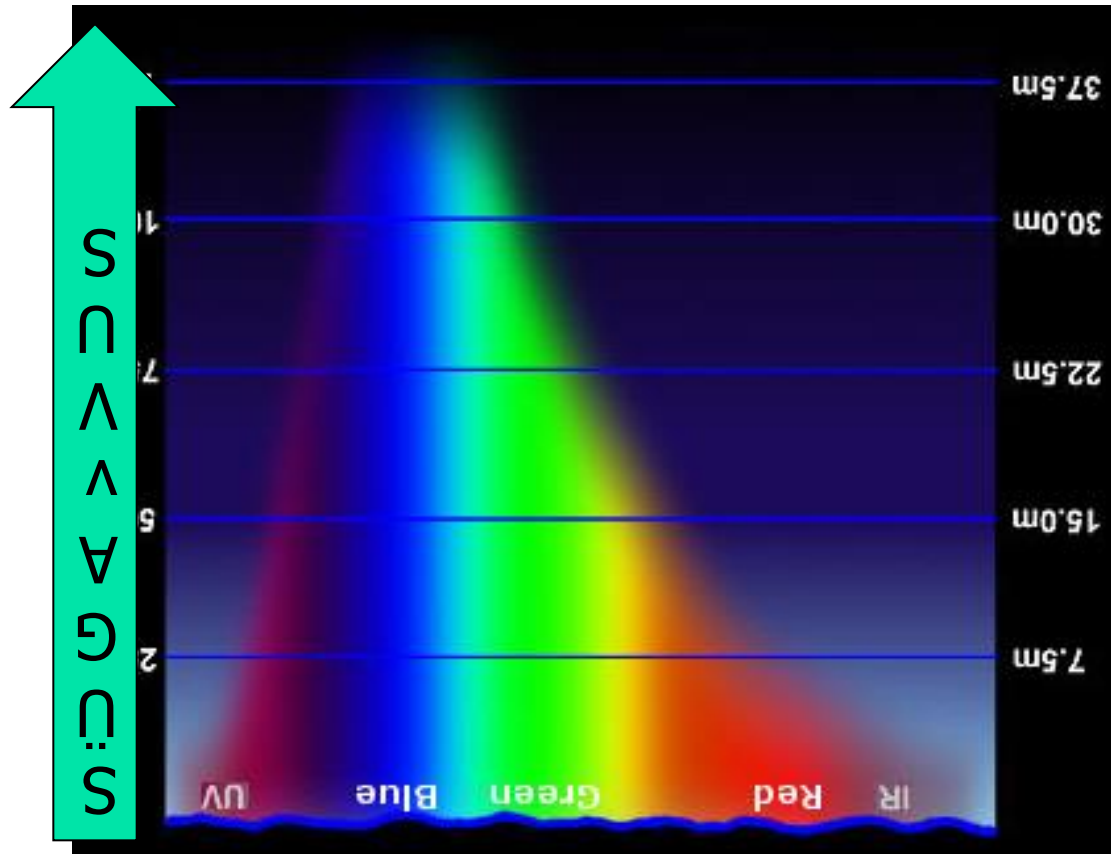
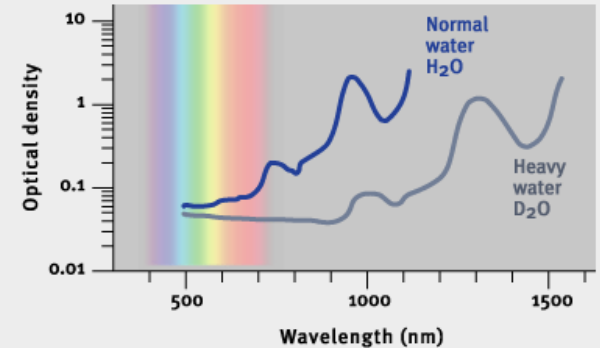


Purpurbakteritele annavad värvi erinevad pigmendid



Vee neeldumine/ läbipaistvus

Comparison of absorption of H₂O and D₂O



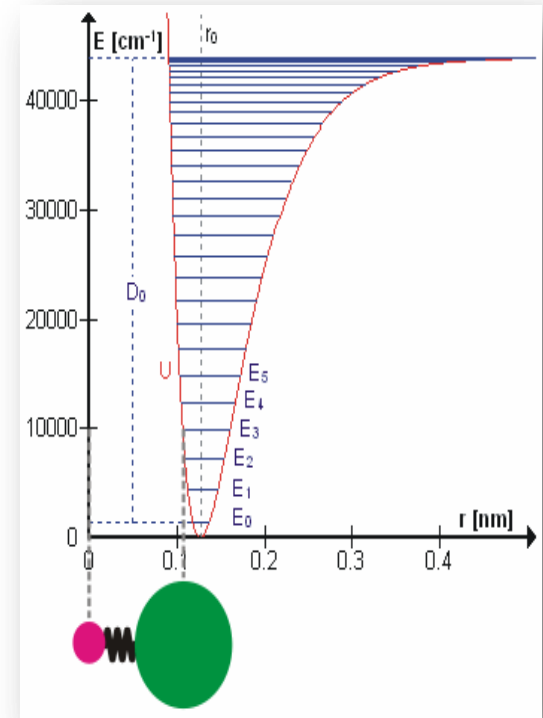
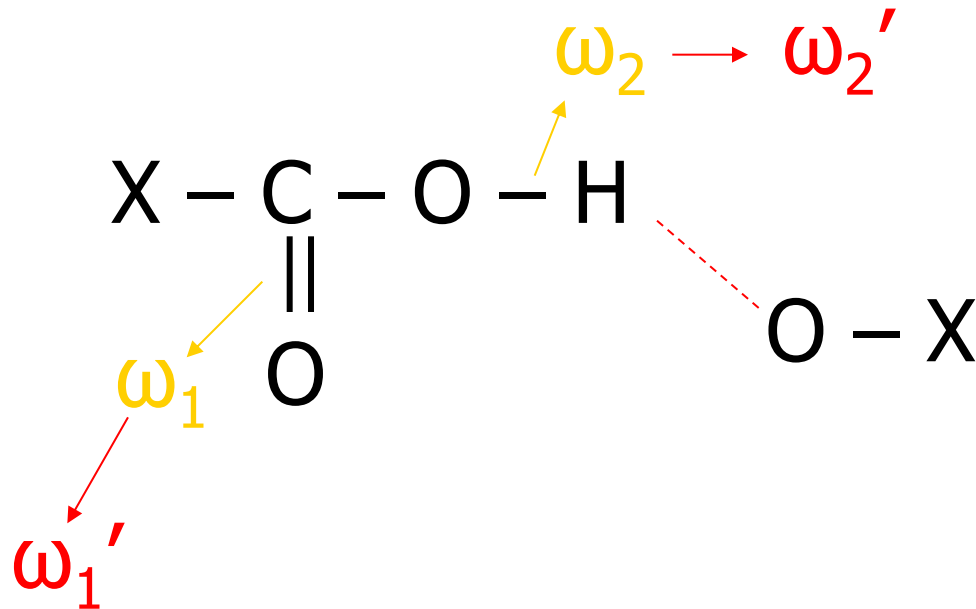
- Valguse levimisulatus puhtas merevees
- Kasutatakse
 - Keskkonnaseireks (LIDAR)
 - Sideks allveelaevadega

Klaas puhas vett: Kas vesi on värvitu?

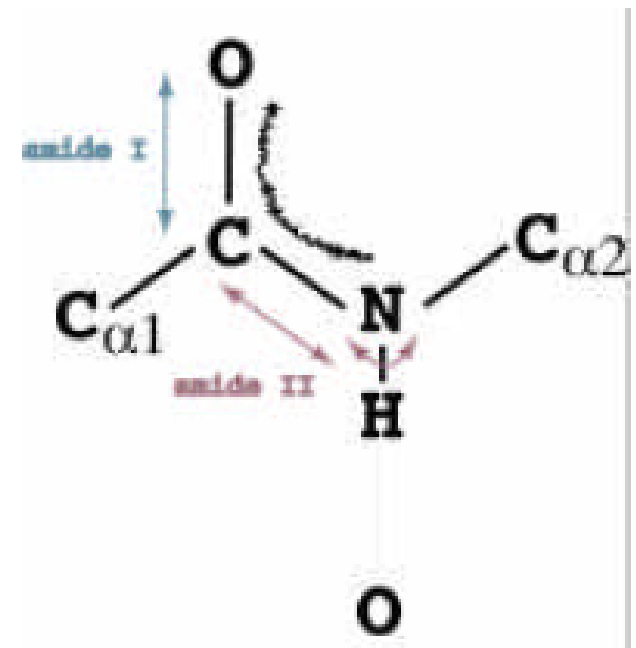
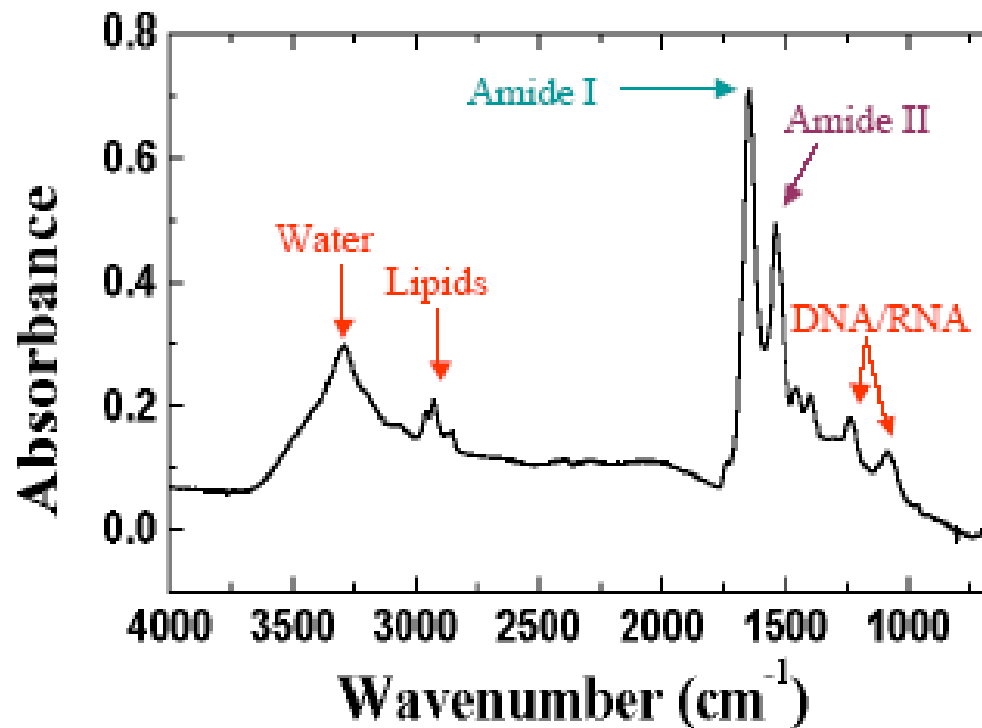


- The intrinsic natural color of liquid water may be demonstrated by looking at a white light source through a long pipe, filled with purified water, that is closed at both ends with a transparent window. The light turquoise blue color is caused by weak absorption in the red part of the visible spectrum
- For most substances, absorptions in the visible spectrum are usually attributed to excitations of electronic energy states. However, water is a simple 3-atom molecule, H_2O , and all its electronic absorptions occur in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum and are therefore not responsible for the color of water in the visible region of the spectrum
- The water molecule has three fundamental modes of vibration, including two stretching vibrations of the O-H bonds which occur at $\nu_1 = 3650 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_3 = 3755 \text{ cm}^{-1}$. Absorption due to these vibrations occurs in the infrared region of the spectrum. The absorption in the visible spectrum is due mainly to the harmonic $\nu_1 + 3\nu_3 = 14,318 \text{ cm}^{-1}$, which is equivalent to a wavelength of 698 nm
- Absorption intensity decreases markedly with each successive overtone, resulting in very weak absorption for the third overtone. For this reason, the pipe needs to have a length of a meter or more and the water must be purified by microfiltration to remove any particles that could produce Rayleigh scattering

Võnkespektroskoopia on tundlik molekulide struktuuri suhtes: IR spektrid



Neeldumine infrapunases piirkonnas: Peptiidsidet iseloomustavaid tuumade võnkespektrid



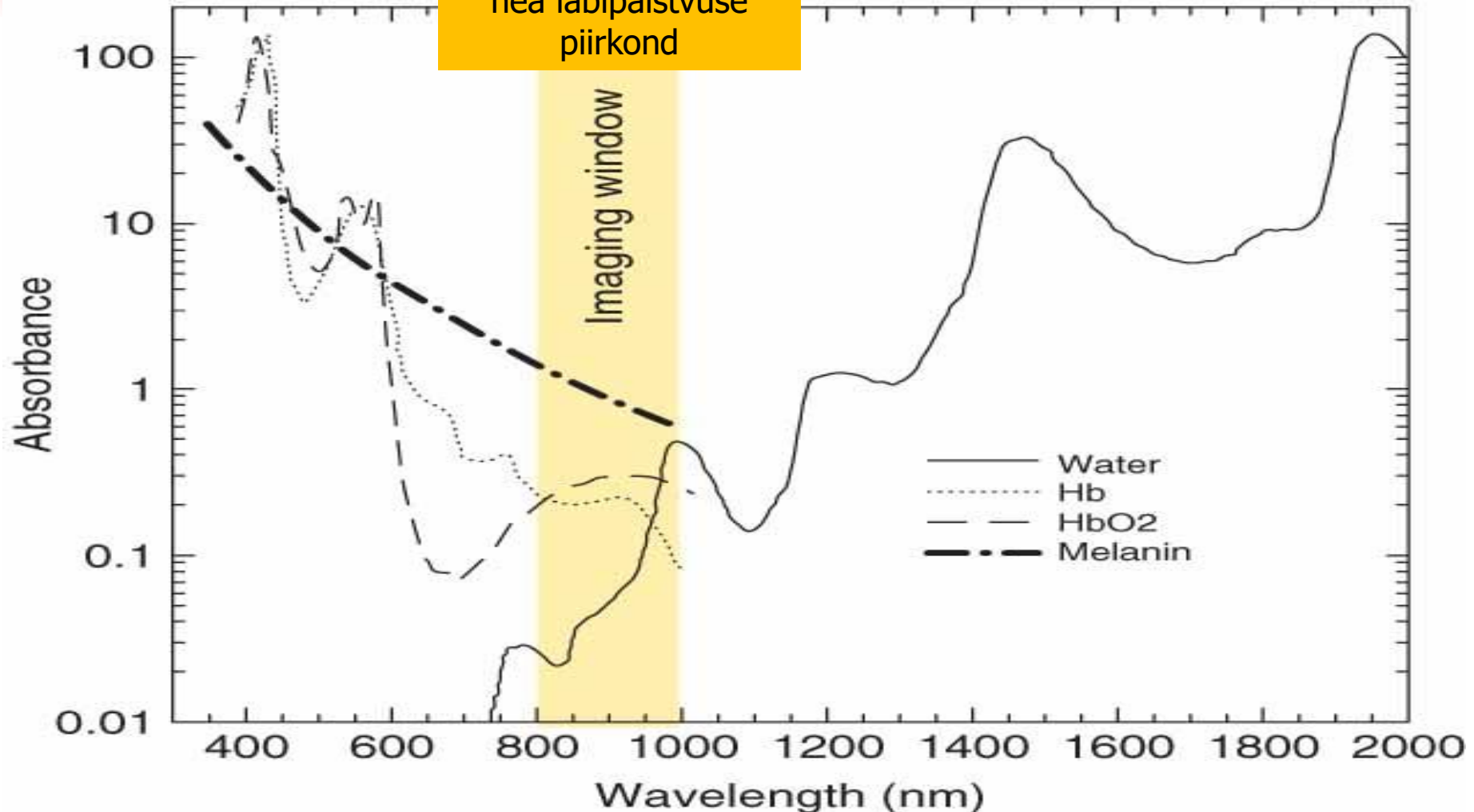
Typical IR
absorbance
positions:

Protein Amide I:	1690-1600
Protein Amide II:	1575-1480
Lipid =CH ₂ :	3100-3000
Lipid -CH ₂ , -CH ₃ :	3000-2850
Nucleic Acid -PO ₂ ⁻ :	1225, 1084

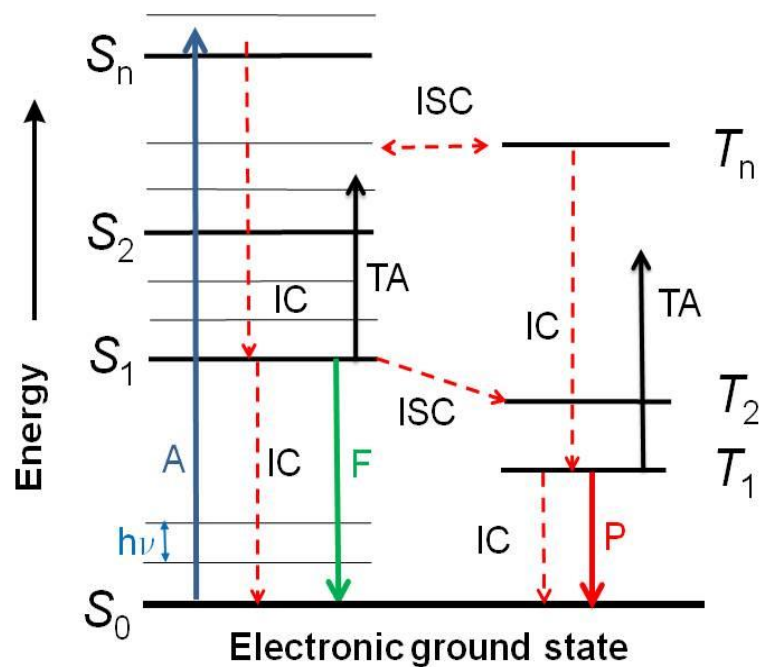
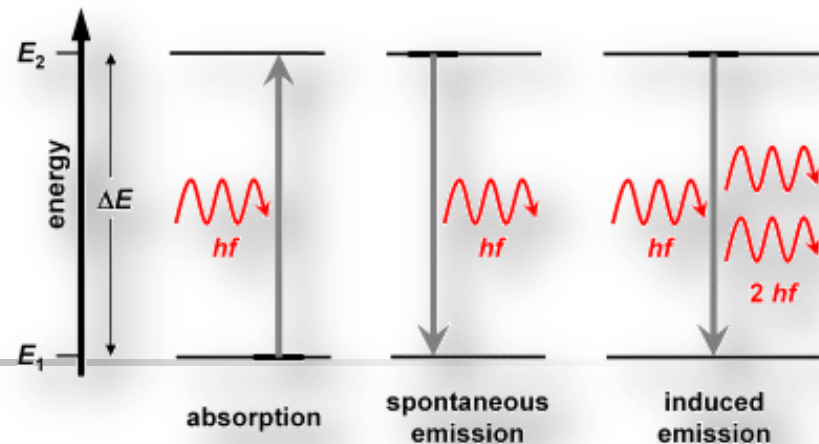
The peak positions of Amide I and II are sensitive to the protein secondary structure (α-helix, β-sheet, random coils, etc.)

Bioloogilise kudede neeldumine

Kudede suhteliselt
hea läbipaistvuse
piirkond



Neeldumine ja kiirgus



Bioluminescents

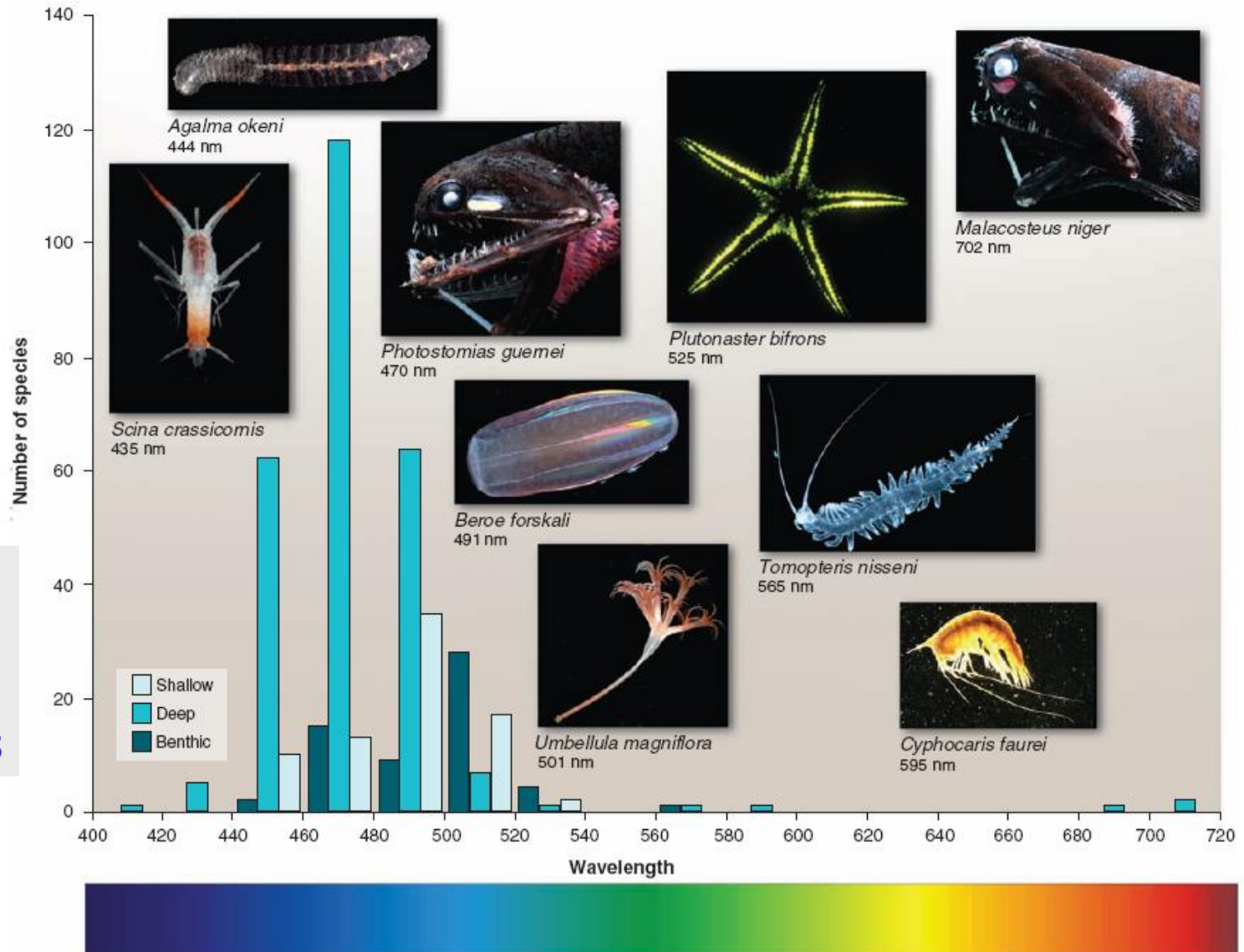


Fig. 1. The distribution of bioluminescence emission maxima varies by marine environment and organism type. Bioluminescent emissions extend over the full visible range and beyond. [Photo credits: J. Cohen for the photograph of *S. crassicomis*; P. Herring, *P. bifrons*; and P. Batson (DeepSeaPhotography.com), *C. faurei*]

Kiirgus

Eristatakse

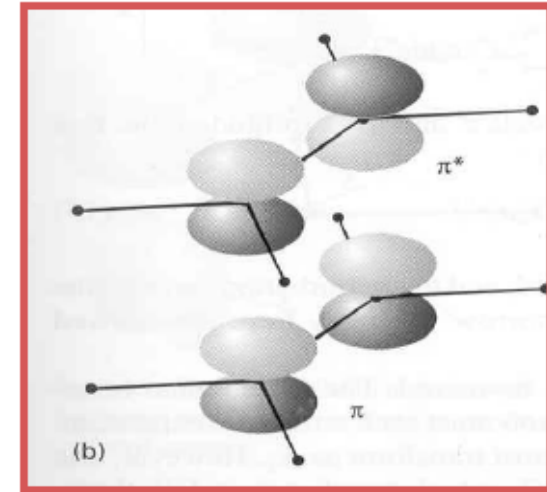
- luminestsents
- fosforescents

Valkude omakiirgust me silmaga ei näe

A) UV spectra

“Aromatic” amino acids have $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in conjugated C=C (C=N) bonds

Tryptophan, Tyrosine, Phenylalanine



π and π^* orbitals

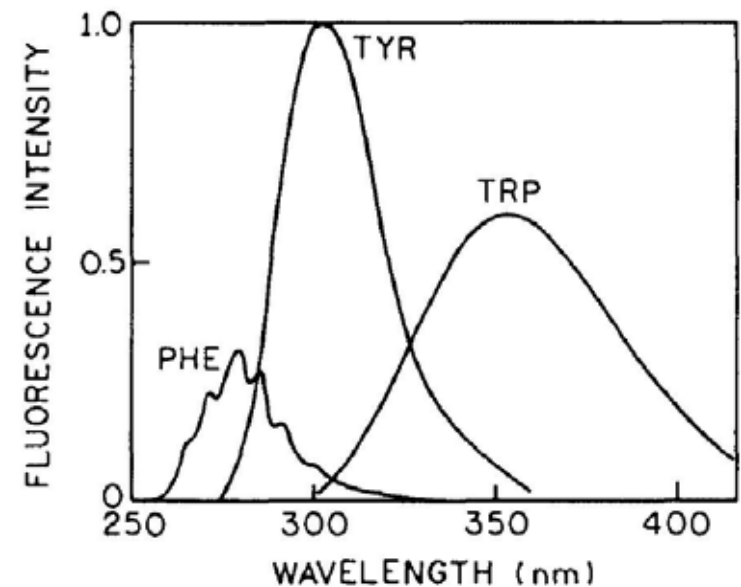
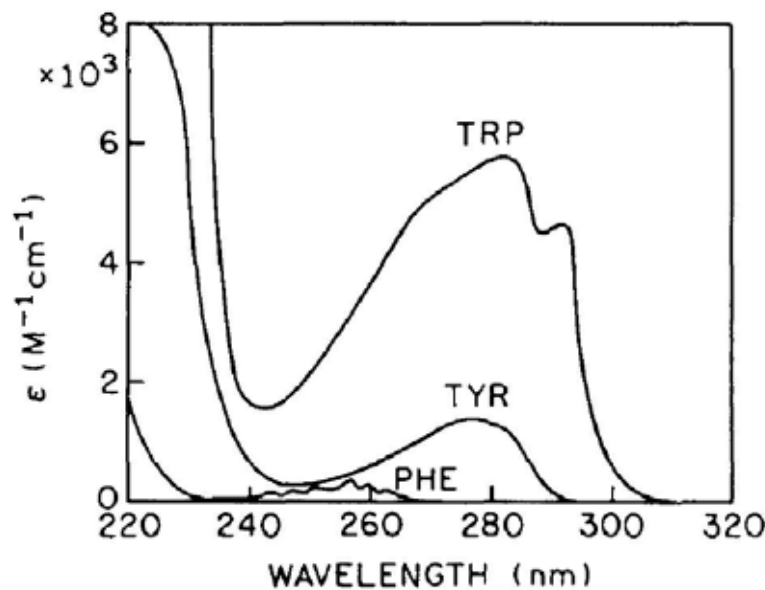


Figure 3.2. Absorption (*top*) and emission spectra (*bottom*) of the fluorescent amino acids in water of pH 7.0.

Sinised banaanid ja roheline siga



Green ham (no eggs)

Green fluorescent protein (GFP) makes these transgenic pigs glow eerily, but it has also netted its discoverers this year's Nobel Prize in Chemistry.

The prize is shared between Osamu Shimomura from the Marine Biological Laboratory, Woods Hole, Massachusetts; Martin Chalfie from Columbia University in New York; and Roger Tsien from the University of California, San Diego.

In the 1960s, Shimomura isolated the gene for the green glow of some *Aequorea victoria* jellyfish he had found. Thirty years later Chalfie showed that the glow could be expressed by other organisms, allowing genetic processes to be traced. The effects can be dramatic: these glowing pigs had the jellyfish gene added onto their genome.

Tsien took the field further by tuning the GFP chemistry to create similar proteins in different colors so that different proteins can be seen interacting, or so that neurons firing in the brains of mice light up in multicolour.

To read an interview with Chalfie, see <http://tinyurl.com/3u6vww>.



Banaanide sinise helenduse avastasid Innsbrucki Ülikooli ning New Yorgi Columbia Ülikooli teadlased (*Angewandte Chemie* Int. Ed. 47 (2008) 8954)

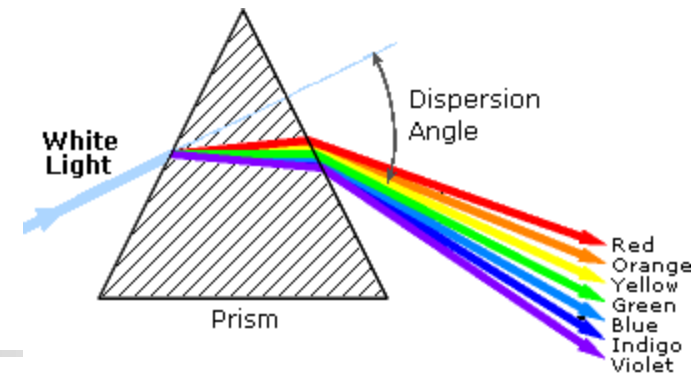
Nad usuvad, et tekkiv värvus on seotud banaanide küpsemise käigus toimuva klorofüllil lagunemisega ning et see võib aidata valgusspektri ultraviolettosa nägevatel loomadel aru saada, kas vili on küps

Kui banaan küpseb, hakkab klorofüll lagunema ning lagunemisproduktid kogunevad banaanikoore

Ultraviolettvalguse all on need produktid fluorestseeruvat sinist värvi

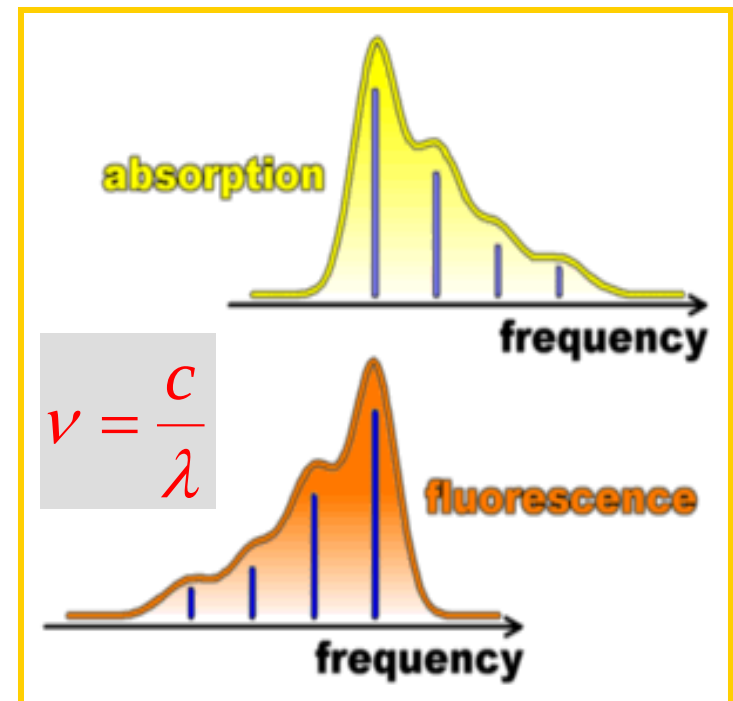
Miks klorofüllil toimub lagunemine banaanis teistest taimedest erinevalt, on teadlastele praegu mõistatuseks

Mis täpsemalt on spekter?



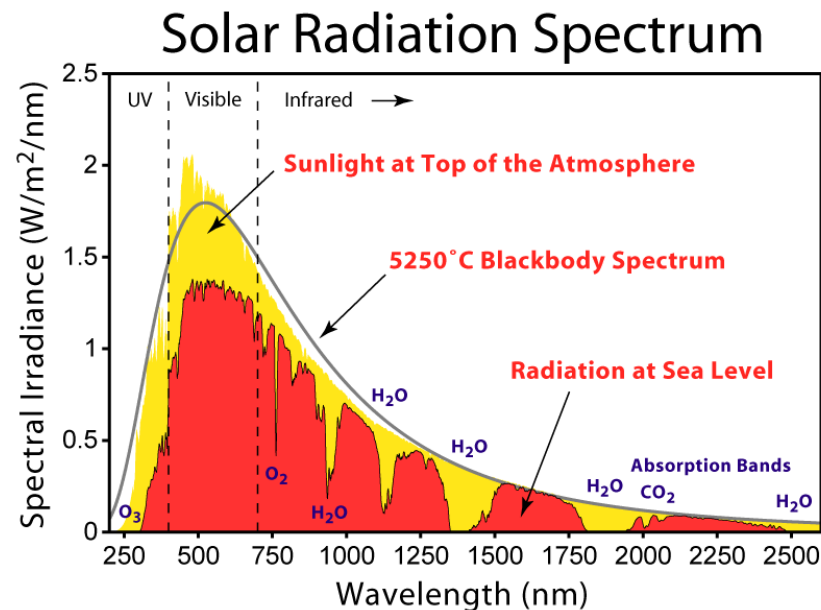
- Spekter kirjeldab valguse (ehk elektromagnetilise kiirguse) intensiivsuse jaotust energiavälja iseloomustava sageduse või sageduse pöördväärtuse ehk lainepikkuse järgi
- Intensiivsust mõõdetakse ühikutes footonit/s (*flux*) või footonit/m²/s (*flux density*)
 - Valguse lainepikkust on tema väiksuse tõttu mugav mõõta nanomeetrites: 1 nm = 10⁻⁹ m

Laboris jälgis esmakordselt Newton (1666)



Spekter kui tõenäosuse tiheduse jaotusfunktsioonid

- Üldiselt on spektrid tiheduse jaotusfunktsioonid, esitatud kas kvantide arvuna sageduse või lainepikkuse ühiku kohta
- See definitsioon kehtib nii diskreetsete (aatomid) kui ka pidevate (nt tahkiste soojuskiirgus) spektrite kohta
- Sõna tihedus tuleb sellest, et tõenäosus on antud funktsiooni argumendi vahemiku kohta



Kiuslike küsimusi



- Mis vahe on valguse peegeldamisel ja hajumisel?
- Miks paistavad kauged mäed sinised?
- Aga miks on piim valge?
- Miks paistab päike õhtutaevas punane?
- Miks ei paista tähed täiesti mustas taevas?
- Miks paistab aknaklaas läbi serva vaadates värviline?
- Miks on pipar, porgand ja tomat punast värvi?



Miks ikkagi elektron ei saa tuumale langeda?

- Heisenbergi printsiip

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar / 2$$

$$\Delta p \geq \hbar / 2\Delta x$$

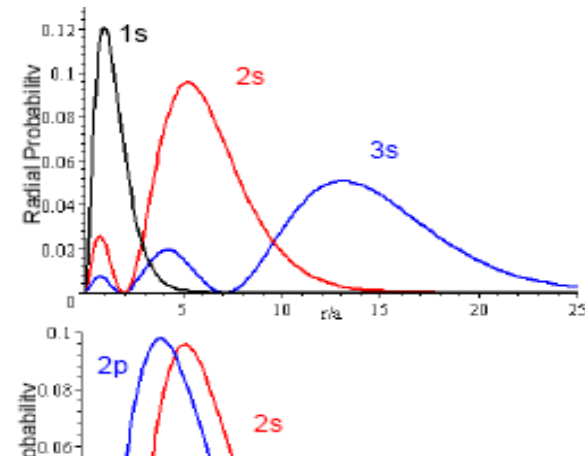
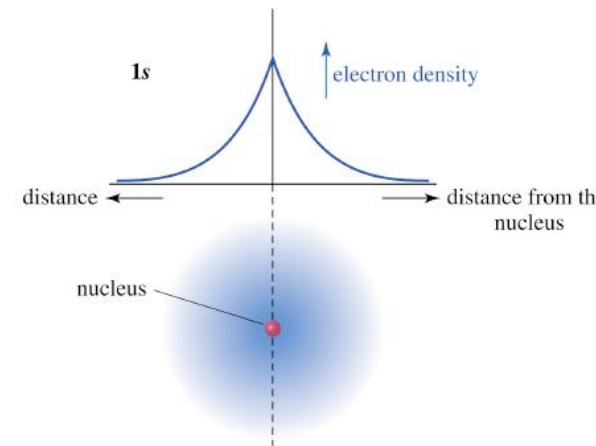
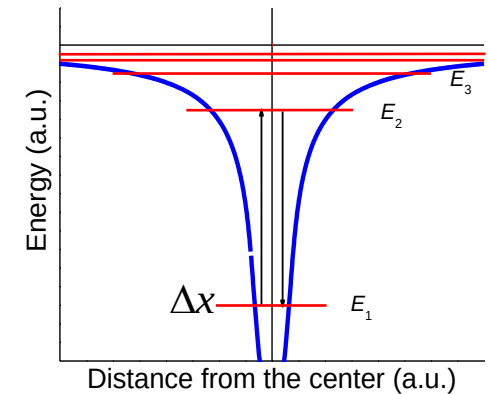
$$E = \frac{\Delta p^2}{2m}$$

- Lainefunktsiooni mooduli ruut on tõenäosuse tihedus

Tõenäosus

$$\psi^2 dV = \psi^2 4\pi r^2 dr$$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$



Näiteid

■ Mikroskoop

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{2}; \quad \Delta p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\Delta p \Delta x \approx \frac{h}{2} = \pi \hbar > \hbar / 2$$

Aluseta on samuti rääkida elektroni trajektooriga aatomis, sest elektron kihutab aatomis läbi kõigest $10^{-10}/10^6 = 10^{-16}$ s (100 attosekundi) jooksul

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar / 2$$

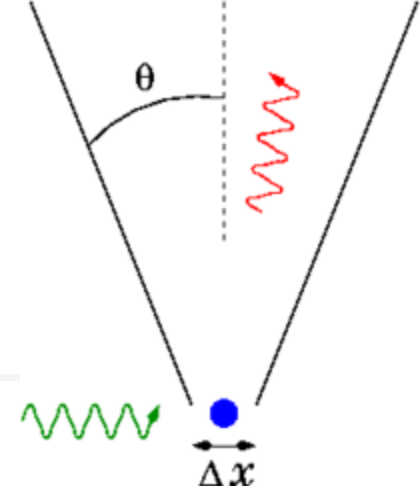
$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

■ Elektron

Oletame, et teame ajahetkel $t=0$ elektroni asukohta täpsusega

□ $x_0 = 10^{-10}$ m (=aatomis läbimõõt).

Tahame teada, millise täpsusega saame elektroni asukohas olla kindlad 1 s pärast



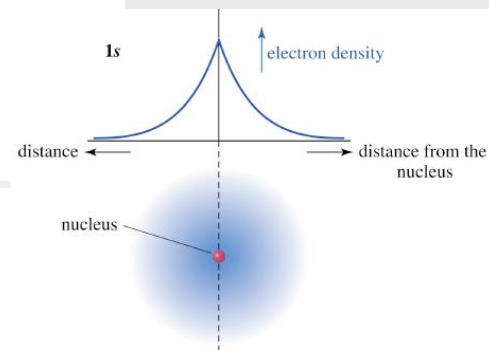
$$\Delta x_0 \Delta p = \Delta x_0 m \Delta v \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x_0} \approx 10^6 \text{ m/s}$$

$$\Delta x = \Delta v \Delta t \geq 3500 \text{ km}$$

Milline koht aatomis elektronile kõige rohkem meeldib?

Lainefunktsioon



- s orbitaalide ($l=0$) korral on lainefunktsioon alati maksimaalne kohal kus $r=0$

Kas elektronid asuvad kõige meelsamini tuumal?

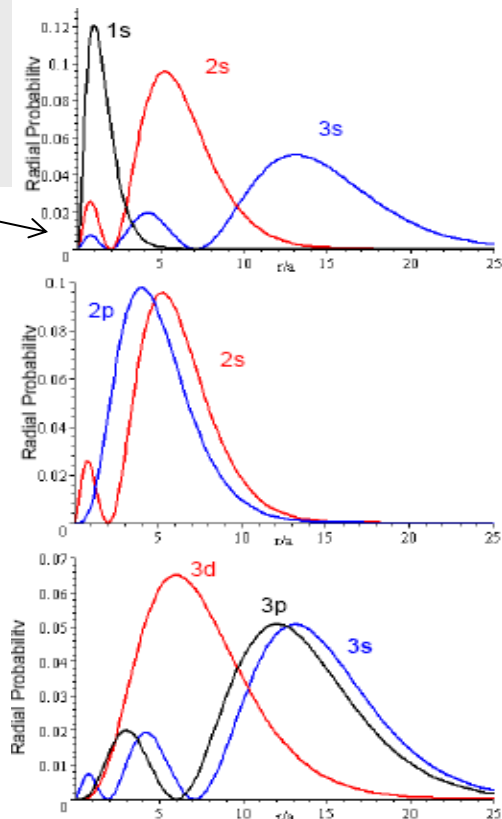
Nii see siiski ei ole:

- Elektroni leidumise tõenäosuse antud ruumiosas saame, kui tõenäosuse tiheduse korrutame vastava ruumiosa suurusega, mis arvutatakse kui **sfääri pindala** x sfäärilise kihi paksus dr :

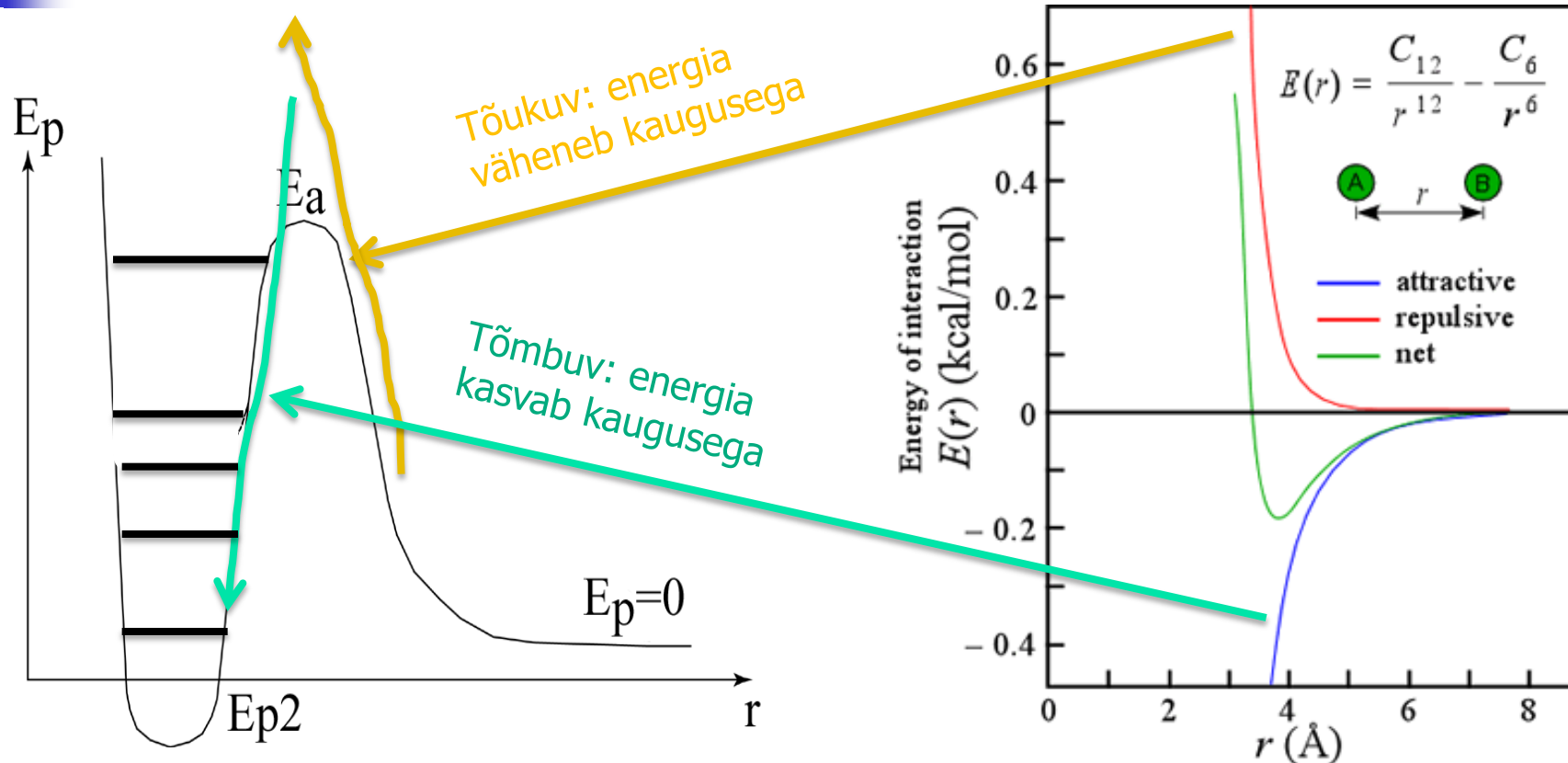
$$\psi^2 dV = \psi^2 4\pi r^2 dr$$

- Näeme, et see on $\propto r^2$
Kuna täpselt tuumal $r=0$, siis elektroni leidumise tõenäosus tuumas on 0

Leiutõenäosus
Lainetab, kuid
= alati 0 tuumal

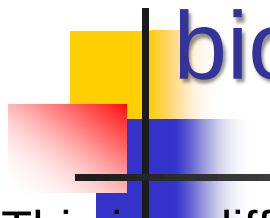


Potentsiaaliauk ja –barjäär on tõukuvate ja tõmbuvate potentsiaalide liitumise tulemus



- NB! Pidevad jooned on klassikaline esitus, kus energia on pidev
- Niipea kui aatom jääb piiratud ruumiossa lõksu (kui tekitab molekul), on vaid diskreetsed energiad lubatud

How many proteins exist in humans and biological organisms?



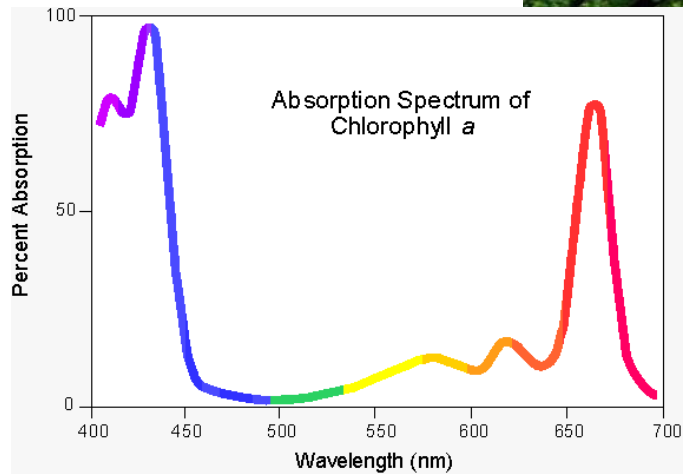
This is a difficult question to accurately answer, as proteins are complex molecules. All else being equal a small change in the one of the underlying amino acids can render the protein inactive. So the question becomes, should all those inactive proteins be counted as well.

And what about proteins that have exact similar properties but different amino acids combinations. For instance, let's take hemoglobin. It generally has 146 amino acids, but not all them are essential for the protein to be functional. So, if we ask a question as to how many different amino acids are necessary for the protein to be known as the "hemoglobin" protein, then the answer depends on many things.

Whenever changes in amino acid affects the physical structure of protein molecule, the affected protein becomes inactive. Then it no longer is the same protein. When the amino acids with similar chemical properties replace each other in a protein, then it will not affect the protein structure, and hence the protein remains the same albeit with a different amino acids composition.

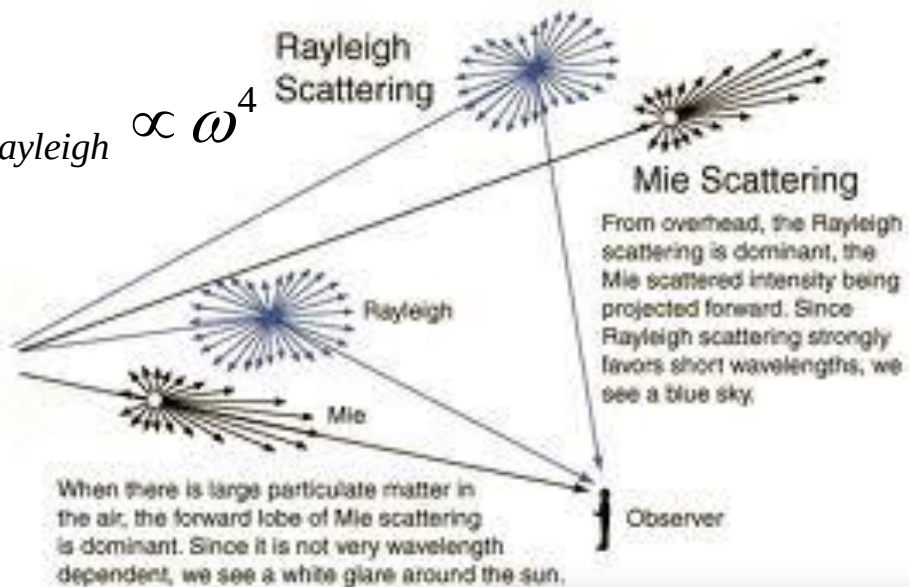
Given that broad context under which proteins are classified, the total number of proteins in human body is estimated to be around 50,000.

Miks on metsad rohelistised?



Miks on taevas sinine?

$$P_{\text{Rayleigh}} \propto \omega^4$$



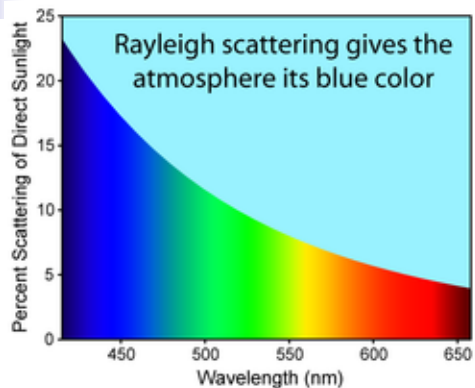
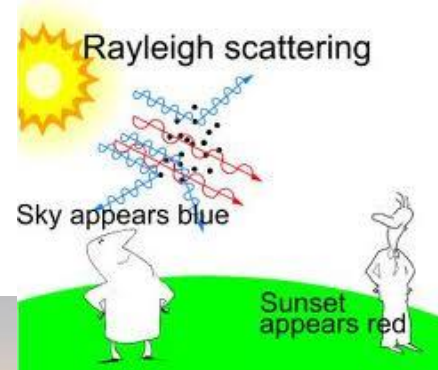
Miks on pilved, piim
Ja merevaht valged?



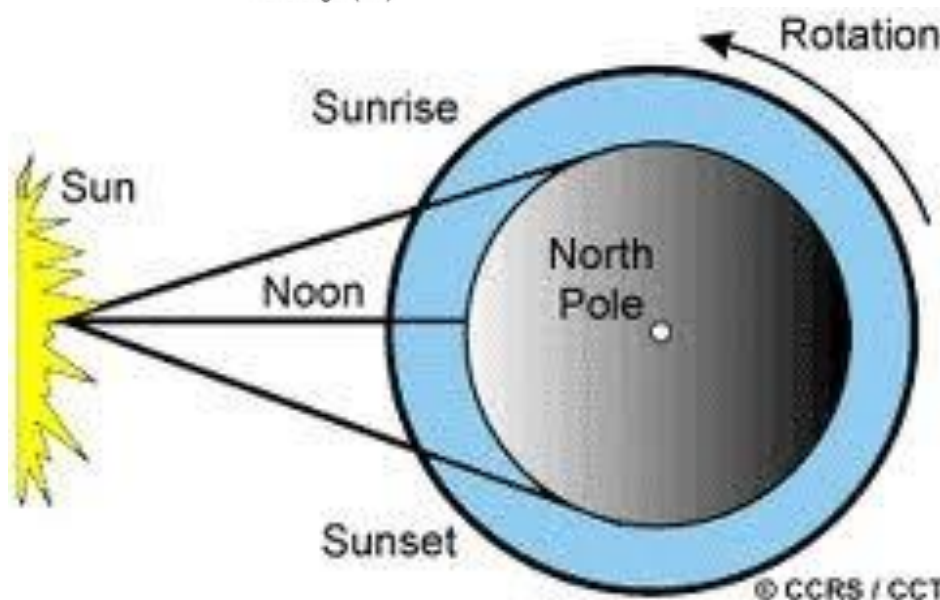
Miks on Kuu taevas must?



Miks loojuv/tõusev päike paistab punane?



$$P_{\text{hajumine}} \propto \omega^4$$



Hea küsimus: Kas molekuli seotud aatomid on kergemad kui vabad aatomid?

- I Üldistus (Faraday & Maxwell): Väli nagu ainegi omab energiat
- Igasugust objekti energiat tuleb seega käsitleda koos temaga seotud väljaga, kusjuures kehtib seos (energia jäävuse seaduse üldistus):

$$E(aine) + E(väli) = const$$

- Seos on eriti oluline mikromaailma protsesside mõistmiseks
- II Üldistus (Einstein): Mass ja energia on omavahel seotud, tegelikult üksteisest eristamatud

$$E = mc^2$$

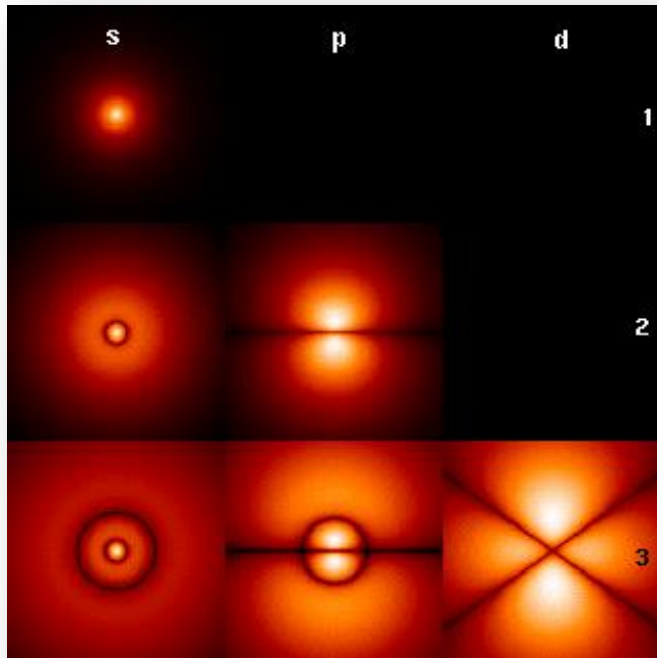
S
E
O
S
E
E
N
E
R
G
I
A

O
S
A

Aine süvatasanditel kasvab väljade osakaal

- Päikesel ühinevad 2 vesiniku tuuma (prootonit) üheks He tuumaks, mille mass on 0.7% väiksem 2 mitteseotud prootoni massist
- Samas moodustab kvarkide mass vaid 1% prootoni massist (prootonis on 3 kvarki)
- Miks me sellest molekulide puhul ei räägi?
 - Tuumaenergiad tunduvad suuremad aatomi sidemeenergiatest molekulides
 - Efekt väike ja praktiline kasu puudub

- Ühte ja sama peakvantarvu n omavad orbitaalid (mis H-sarnastes üheelektronilistes aatomites/ioonides on isoenergeetilised) moodustavad aatomkatte või kihi



The diagram illustrates the relationship between the principal quantum number n and the azimuthal quantum number l . The vertical axis represents n (from 1 to 8), and the horizontal axis represents l (from 0 to 5). A diagonal line separates the allowed combinations (yellow region) from the forbidden ones (blue region). The allowed combinations are those where $l < n$.

	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$
$n=1$	1s					
$n=2$	2s	2p				
$n=3$	3s	3p	3d			
$n=4$	4s	4p	4d	4f		
$n=5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n=6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h
$n=7$	7s	7p	7d	7f	7g	7h ...
$n=8$	8s	8p	8d	8f	8g	8h ...

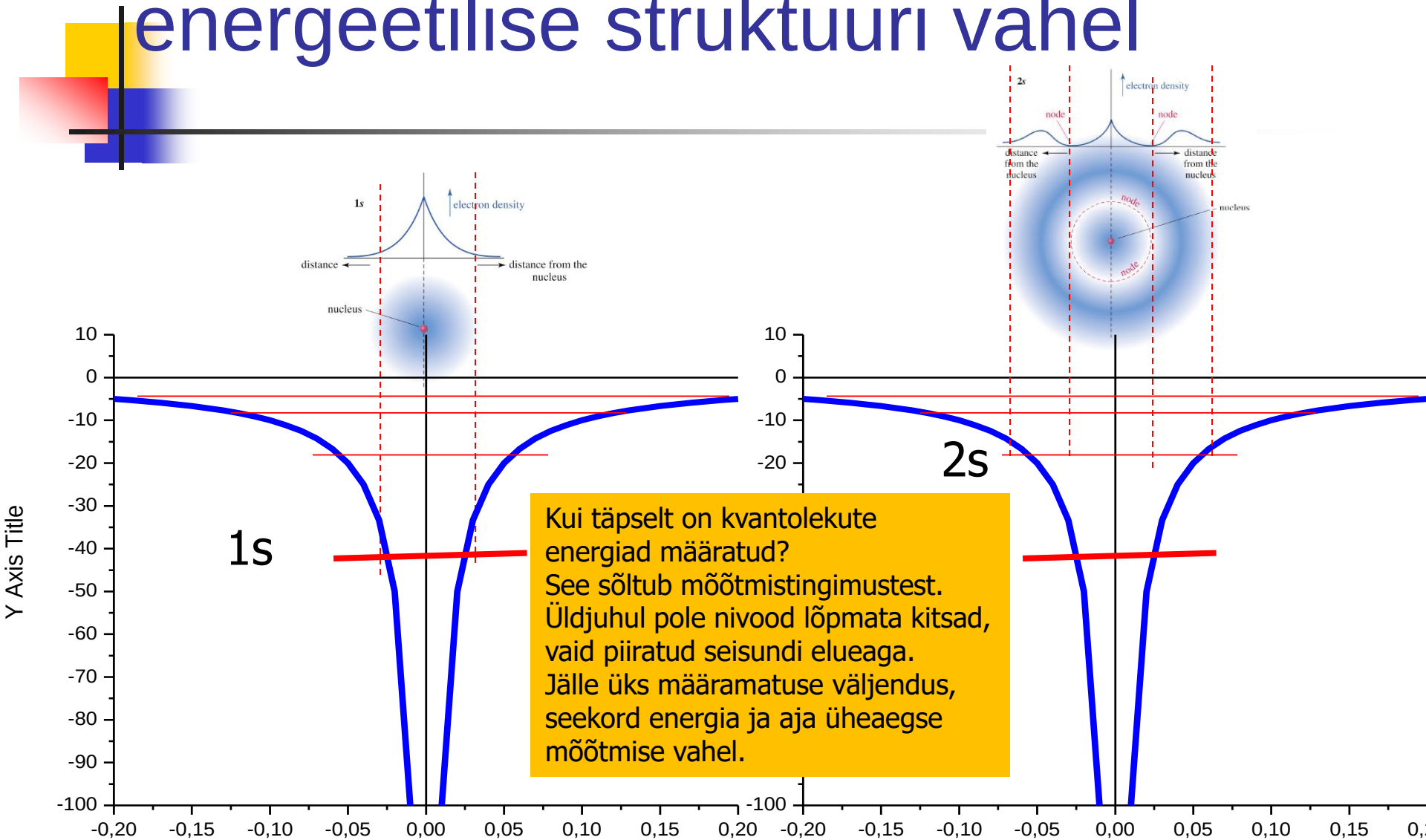
Forbidden combinations of quantum numbers (blue region):

- $l \geq n$

Allowed Combinations of quantum numbers (yellow region):

- $l < n$

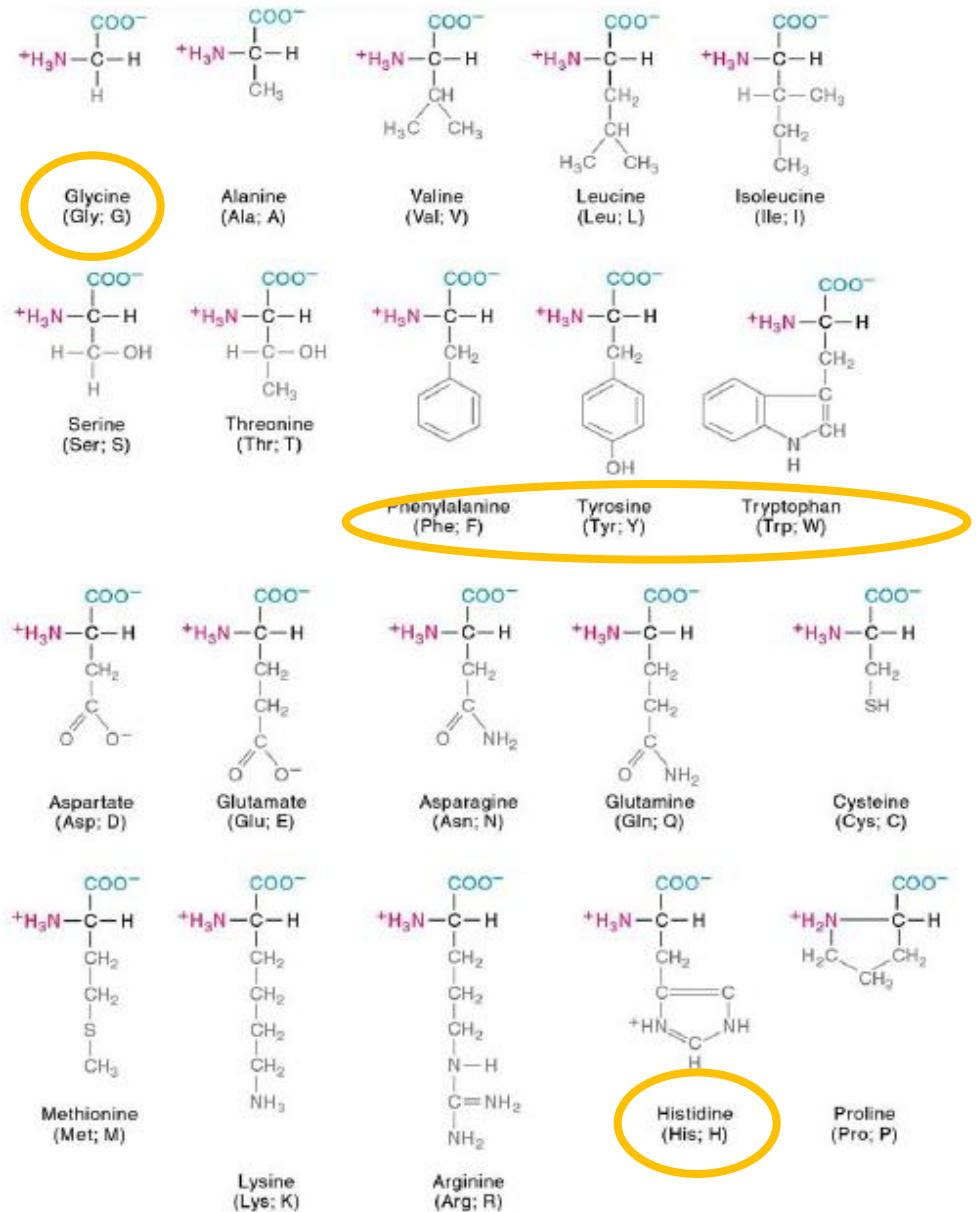
Vastavus aatomite ruumilise ja energeetilise struktuuri vahel



- Märkame, et ruumis lainetab elektroni leiutõenäosus, mitte tema energia.

Valgu primaarstruktuuri moodustavad 20 aminohapet eristuvad vaid kõrvalrühma R pooldest

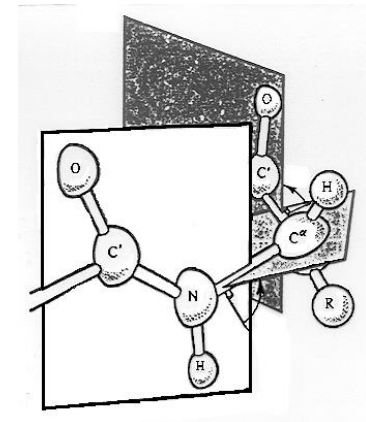
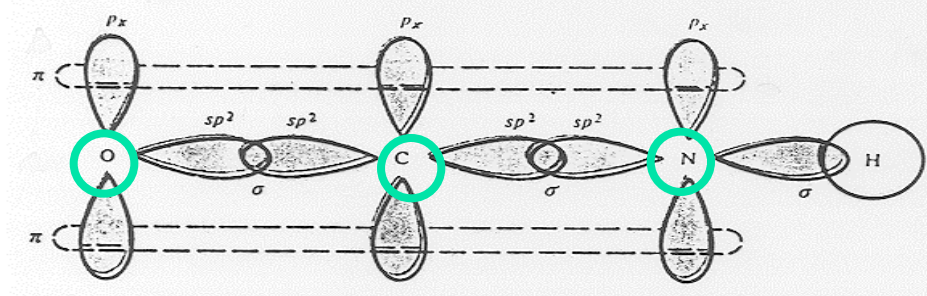
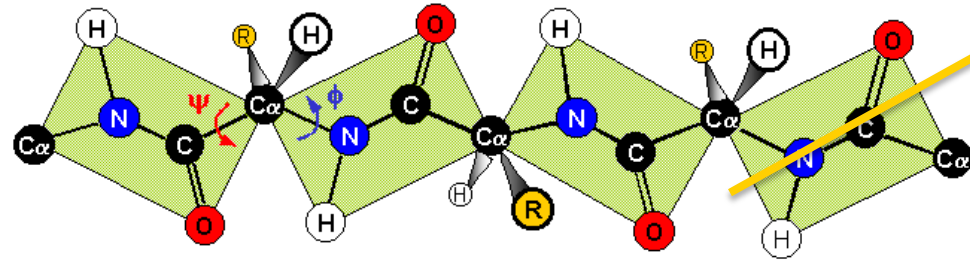
Each amino acid
has a name and
three letter symbol



Peptiidside

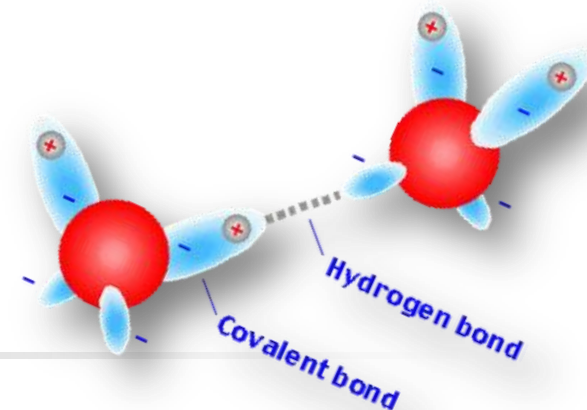
- Peptiidside on **jäik**, planaarse geomeetriaga side
- Selle põhjuseks on π -sidemed O, C ja N hübridiseerunud AO-de vahel
- Valguahel võib pöörelda C_{α} -N ja $C-C_{\alpha}$ üksiksidemete ümber, mis võimaldab müriaad erinevaid ruumilisi struktuure ehk **konformatsioone**
- Peptiidsideme **trans-konformatsioon** (O ja H “vaatavad” C-N sideme suhtes **erinevale poole**) põhjustab O-H vesiniksidemeid erinevate peptiidsideme tasandite vahel

FULLY EXTENDED POLYPEPTIDE CHAIN



Tulemuseks on valkude alfa-spiraal ja beeta-voldik konformatsioonid

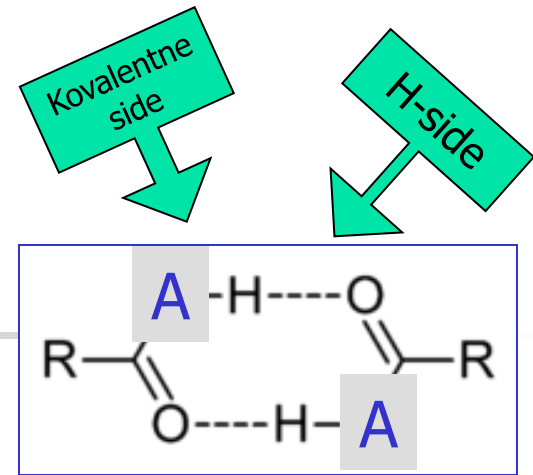
Vesinikside



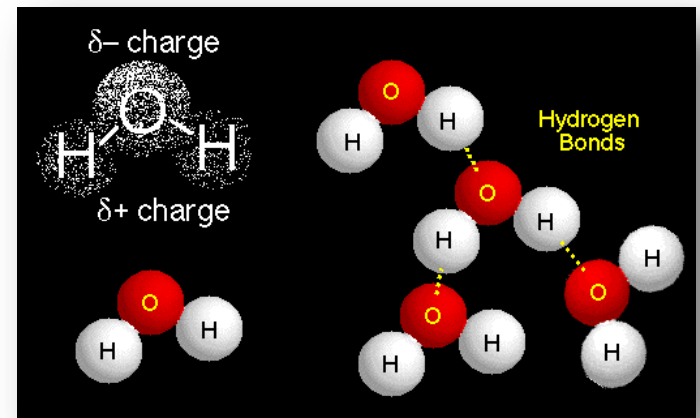
- Esmakäsitlus: T.S. Moore and T.F. Winmill, J. Chem. Soc. 101 (1912) 1635
- Vesiniksidemeks nimetatakse tõmbeinteraktsiooni H aatomi ja teise molekuli/keemilise grupi elektronegatiivsete aatomite (nagu N, O või F) vahel
- Sideme pikkus: 0.2-0.3 nm
Energia: 5-100 kJ/mol
- Vesiniksidemed (*H-bonds*) võivad esineda niihästi ühe ja sama molekuli erinevate osade vahel (nt valk) kui ka erinevate molekulide vahel (nt vesi)
 - Just vesiniksidemete tõttu on vesi normaalingimustel vedelik, samas kui temaga sarnane H_2S on gaas

Vesinikside

- Moodustub kovalentse sidemega seotud paari **A-H** ja mingi teise aatomi (tavaliselt O, N, F) vahel: **A-H....O**.
A on elektronegatiivne (elektrone tõmbav) aatom ja **O**-l on vaba elektronpaar
- Vesinikside moodustub siis positiivse osalaenguga aatomi vabaksjäänud orbitaali (**H**) ja mingi teise aatomi olemasoleva elektronpaari kaudu (**O**).

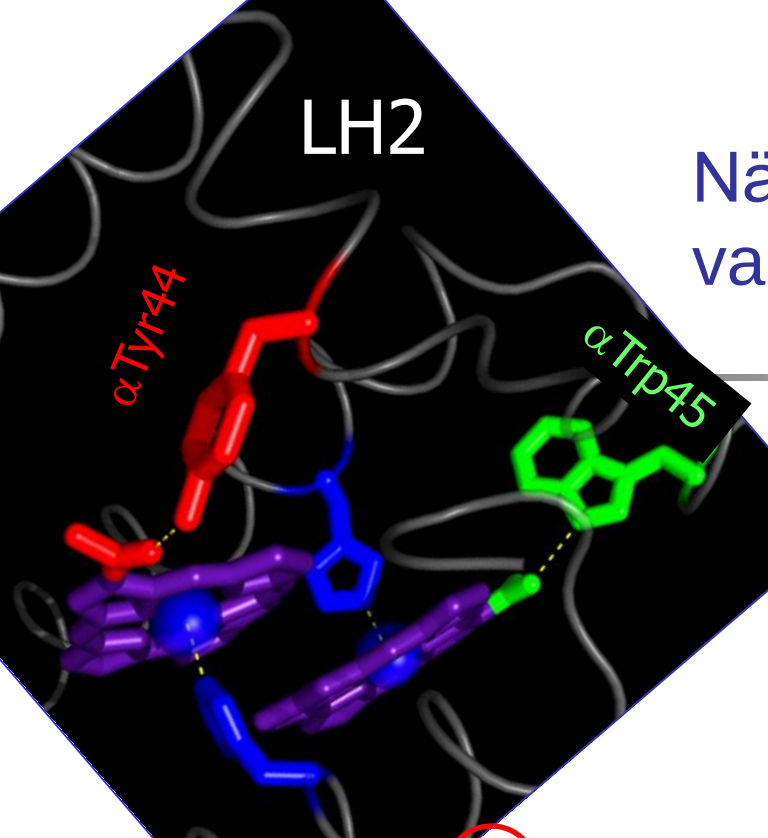


- Vees on hapnik üheaegselt nii elektronide doonoriks kui ka aktseptoriks

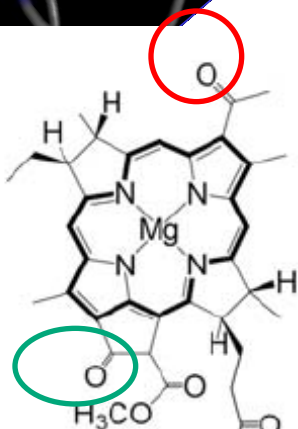


LH2

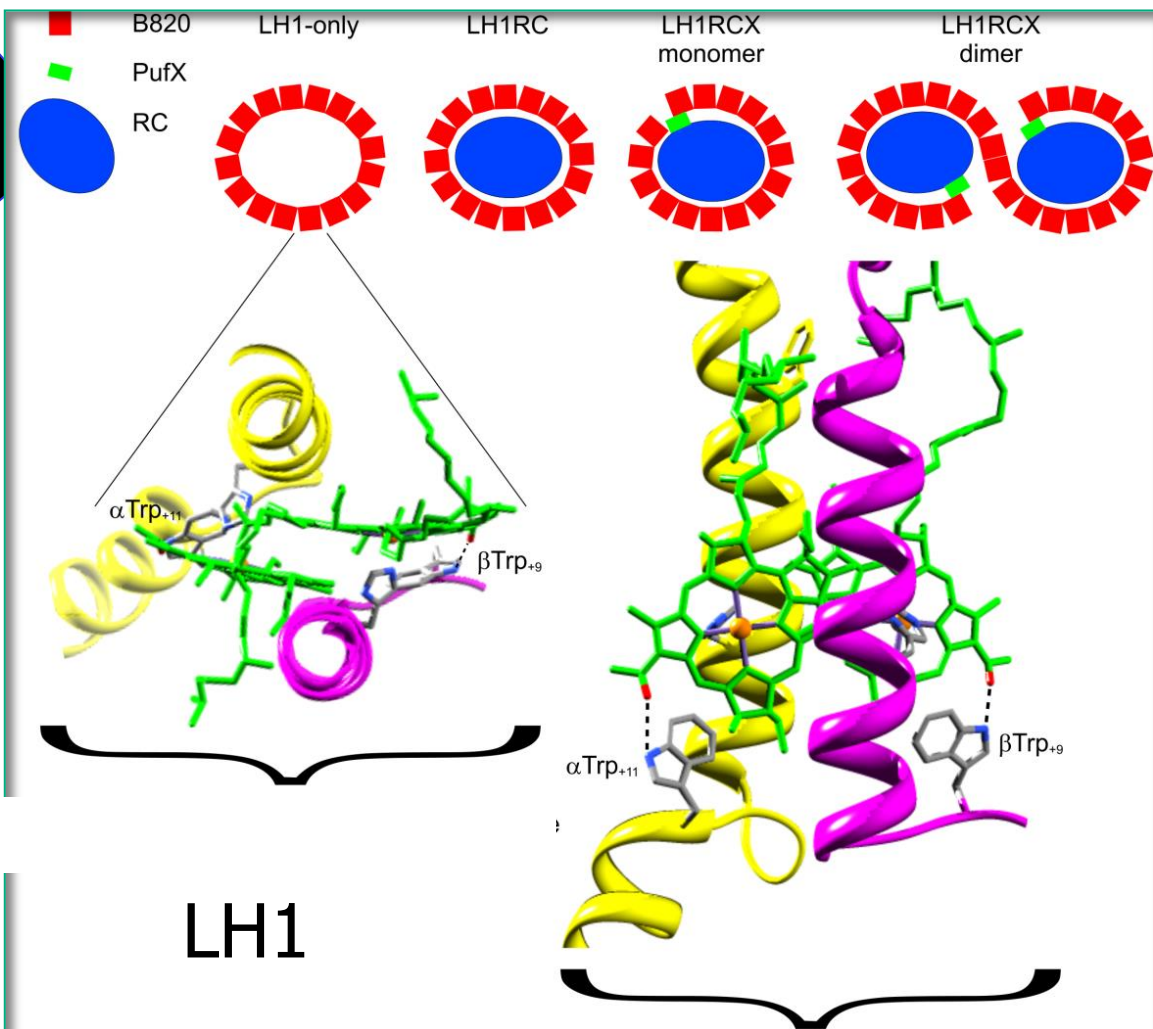
Näide: Kromofoori ja aminohapete vahelised H-sidemed LH1/2 valkudes



Acetyl
carbonyl

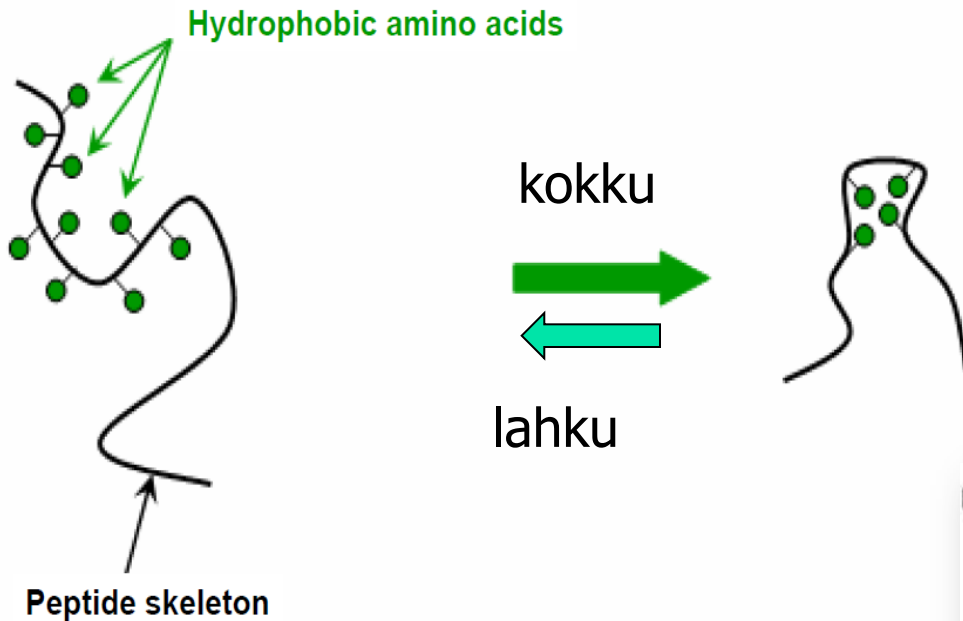


BChl a



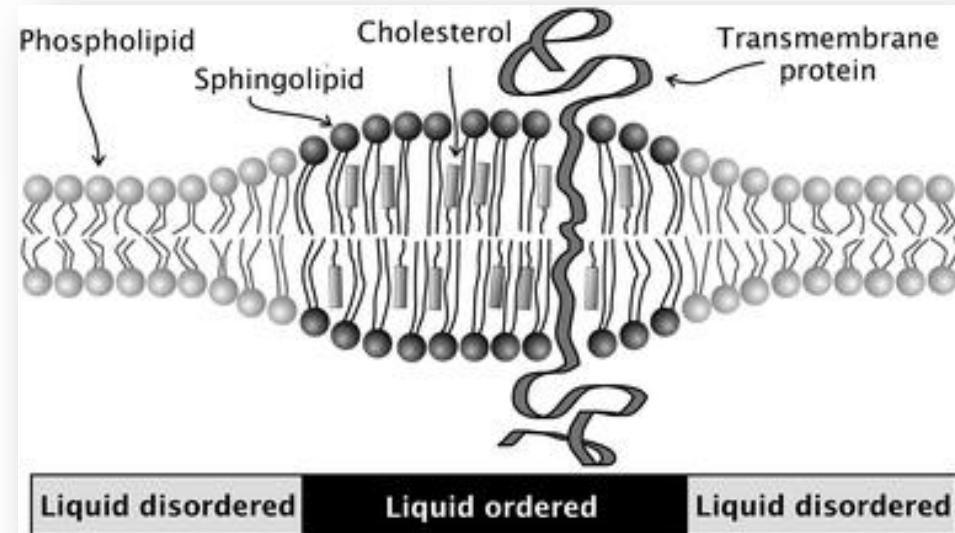
LH1

Lisaks peptiid- ja vesiniksidemele mõjutab valgu kokkupakkimist nn hüdrofoobne efekt



Kokku-lahku pakkimisprotsessi tüüpiline ajaline suurusjärg on 1s

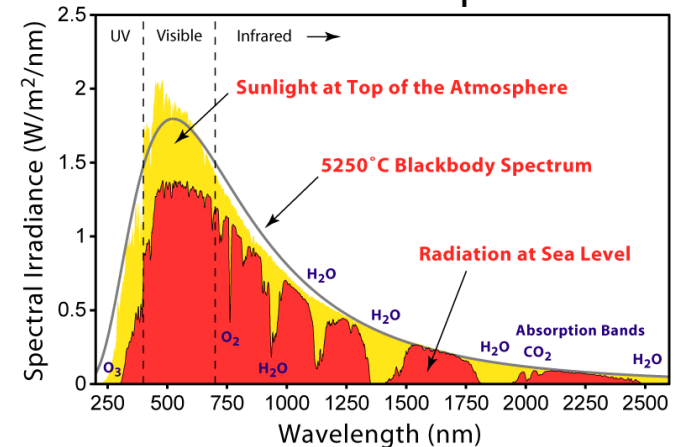
Hüdrofoobne efekt on primaarne biomembraanide moodustumisel



Matemaatiline formalism: Spekter kui kiirguse tõenäosuse tiheduse jaotusfunktsioon

- Elektromagnetilise kiirguse spekter on pidev
- Seega iseloomustab teda **pidev energia jaotusfunktsioon**
 - Jagame spektri lainepikkuste või sageduste skaala (lõpmata) väikesteks lõikudeks dx
 - Eristame x -teljel väärtuse x_0 ja tähistame sündmuste (**footonite**) arvu, mis asuvad vahemikus x_0 ja x_0+dx suurusega $dN(x_0)$
 - Nende **sündmuste suhtelise sagedus** on $dN(x_0)/N$
 - Suure N korral võrdsustub see tõenäosusega
 - NB! Nii N kui ka $dN(x_0) \gg 1$

Solar Radiation Spectrum



$$\frac{N_i}{N} \Rightarrow P(x_i) \quad (\text{kui } N \Rightarrow \infty)$$
$$\frac{dN(x_0)}{N} \Rightarrow \text{tõenäosus} = P(x_0) dx$$

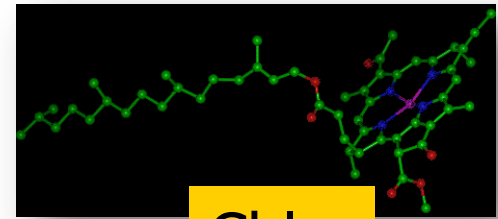
$P(x_0)$ on tõenäosuse tihedus

dimensiooniga $\frac{1}{[x]}$

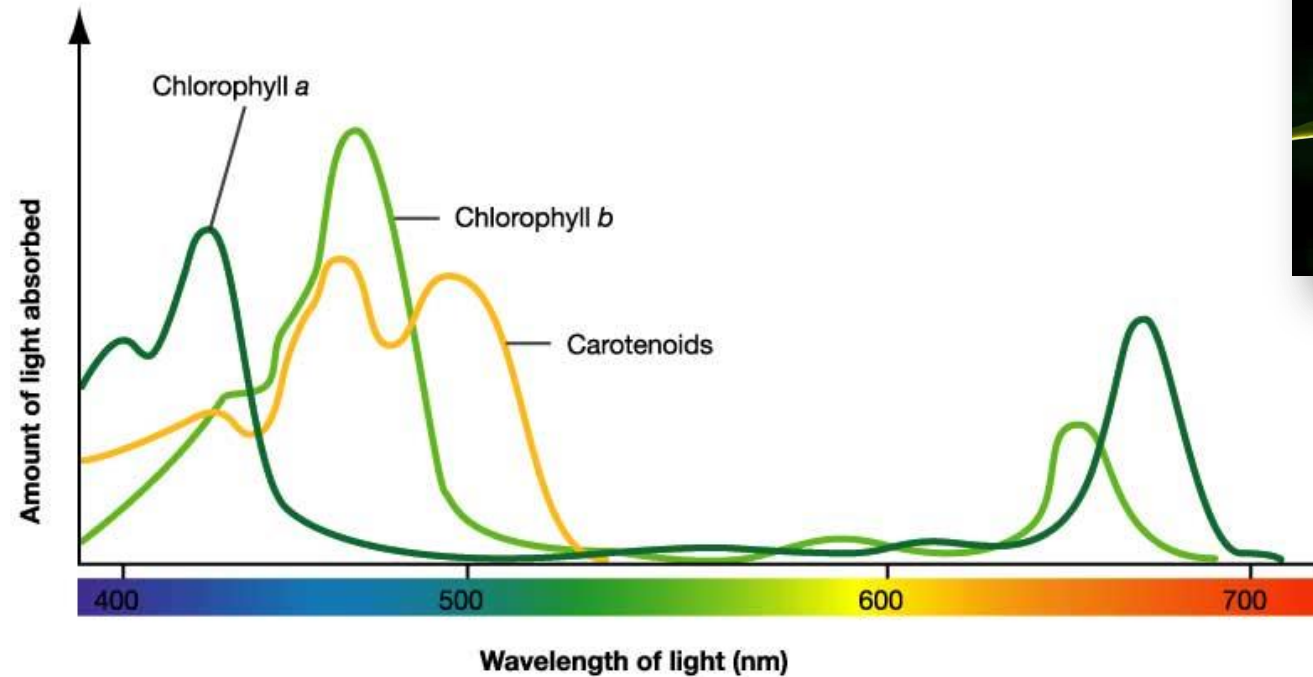
$$\int dx P(x) = 1$$

Tõenäosus sõltub intervalli dx laiuusest!
 dx lõpmatul vähenemisel tõenäosus $\Rightarrow 0$

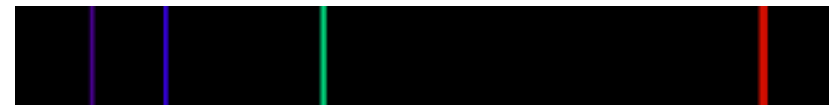
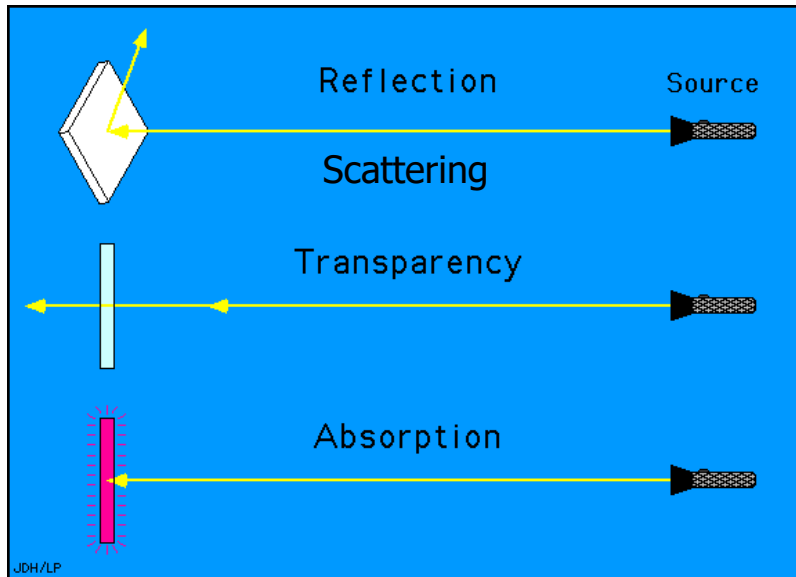
Näide: Klorofüll ja teised fotosünteesilised pigmendid



Chl-a

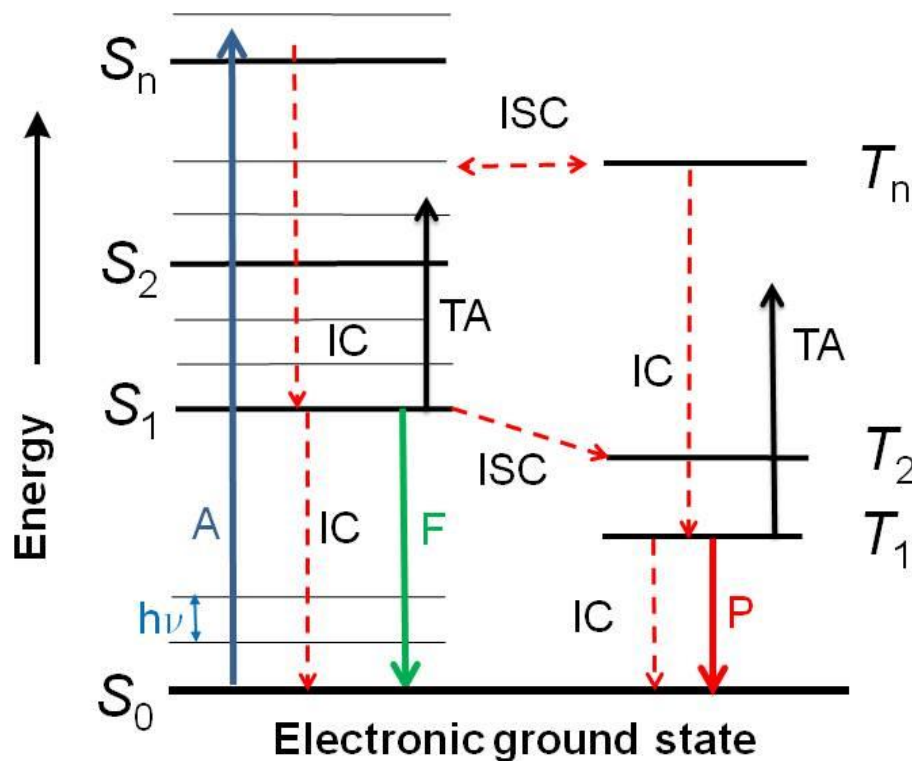


Spektrite mõõtmine



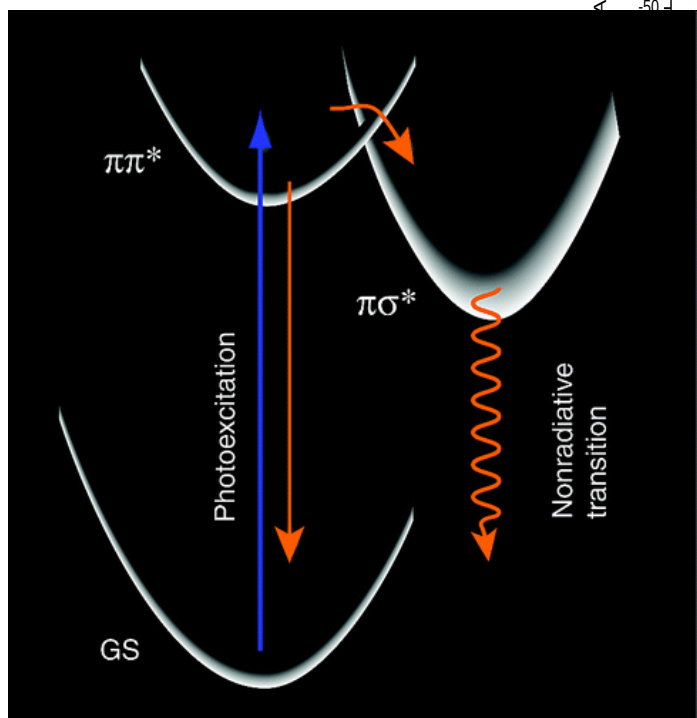
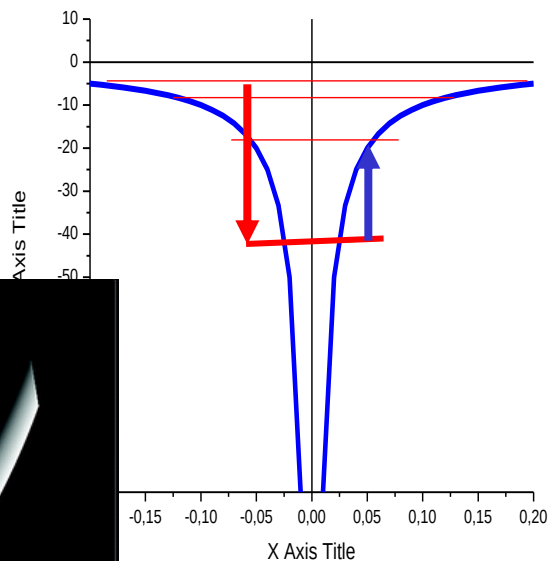
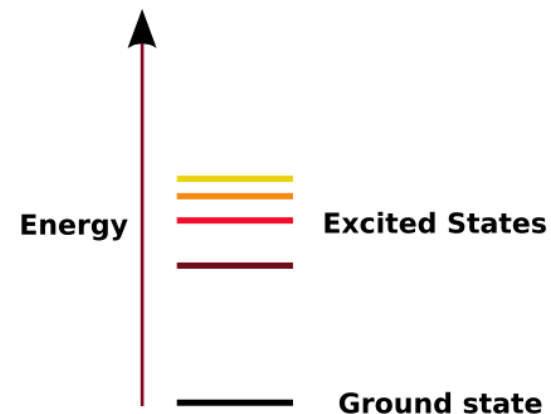
Pidev kiirgusspekter (nt must keha)
Joon-kiirgusspekter (nt aatomgaas)
Diskreetsete joontega
neeldumisspekter (nt aatomgaas)

Biomolekulide energiaspektrid on tavaliselt üsna keerulised

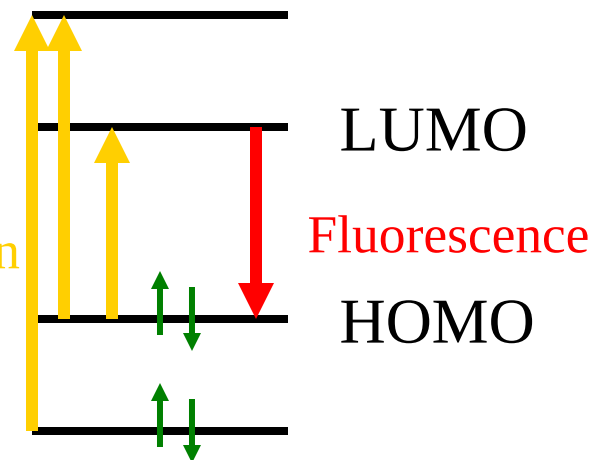


Igal elektroni energianivool on aatomite võnkumisele ja molekuli pöörlemisele vastavad alamnivood

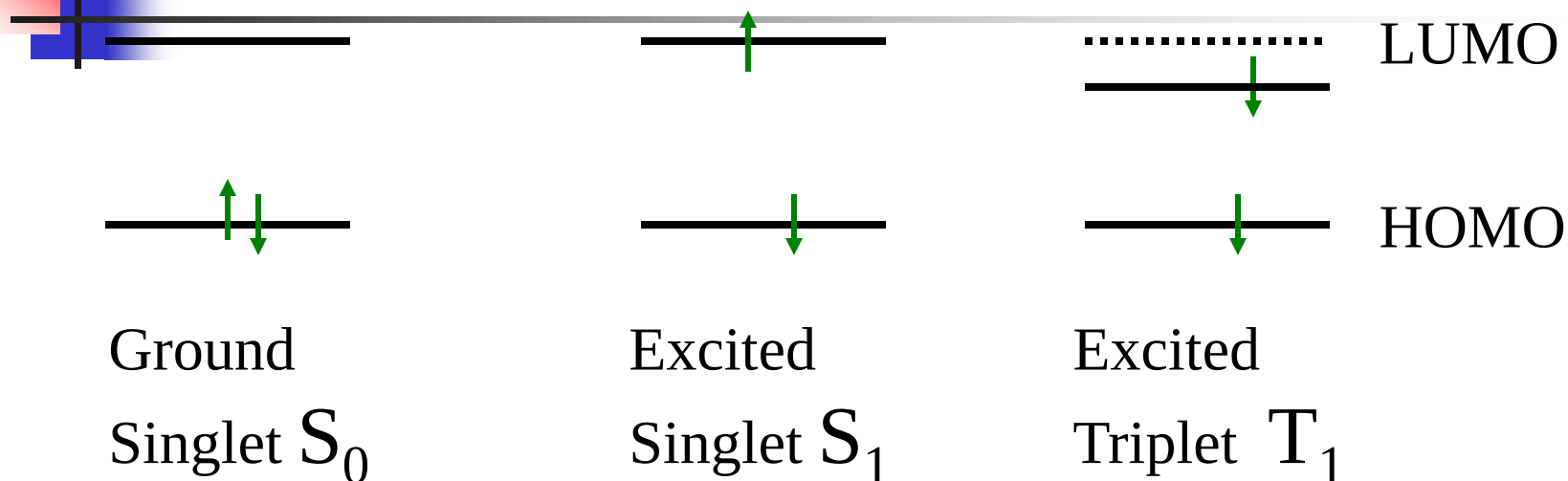
Kvantsiirete erinevaid esitumisviise



Absorption

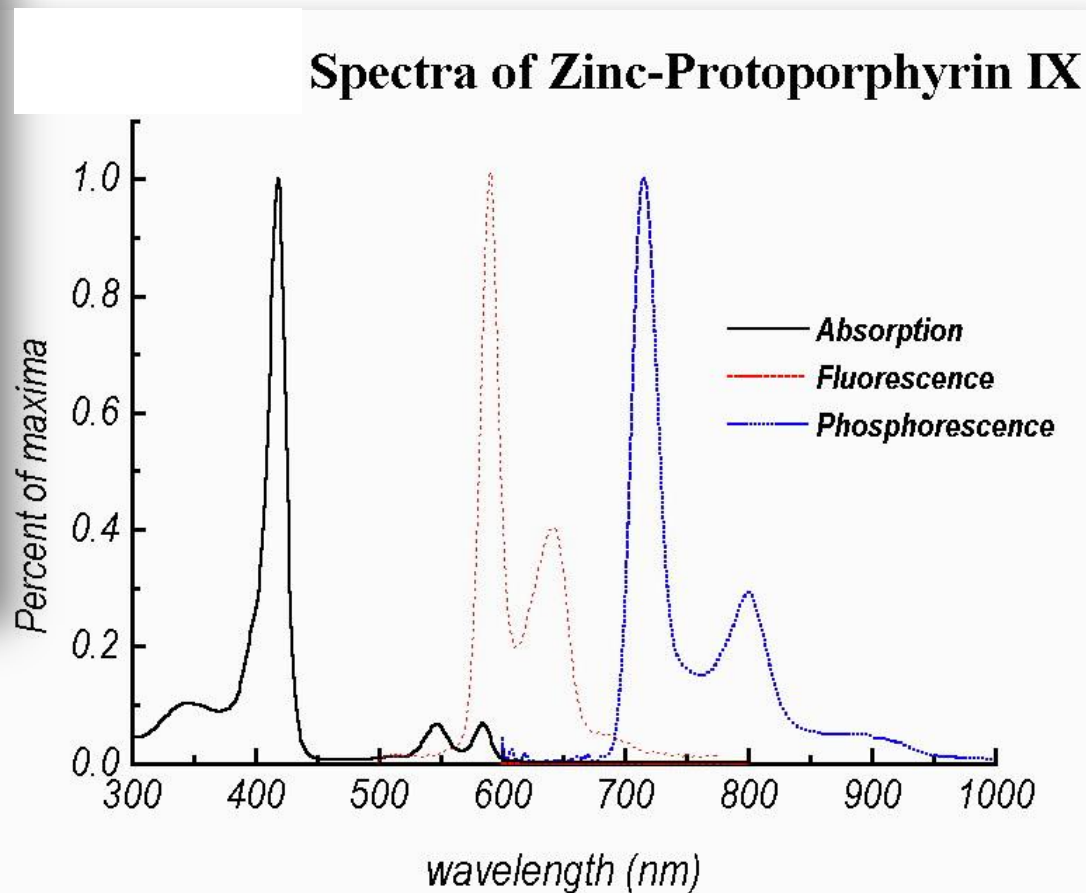
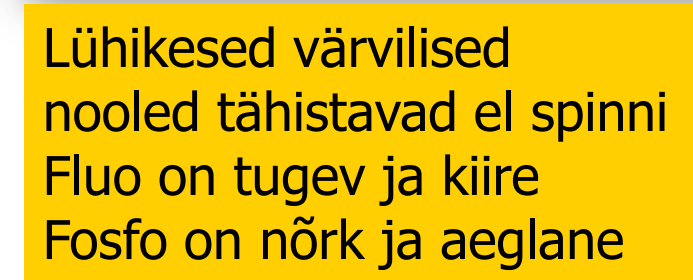


Singlet and Triplet States



The triplet states (3 sub-levels) are shifted down by **electron-electron interaction**

Transitions between singlet and triplet states are **slow**: intersystem crossing



Valguse hajumise spektrid on sarnaselt IR spektritega seotud tuumade võnkumistega

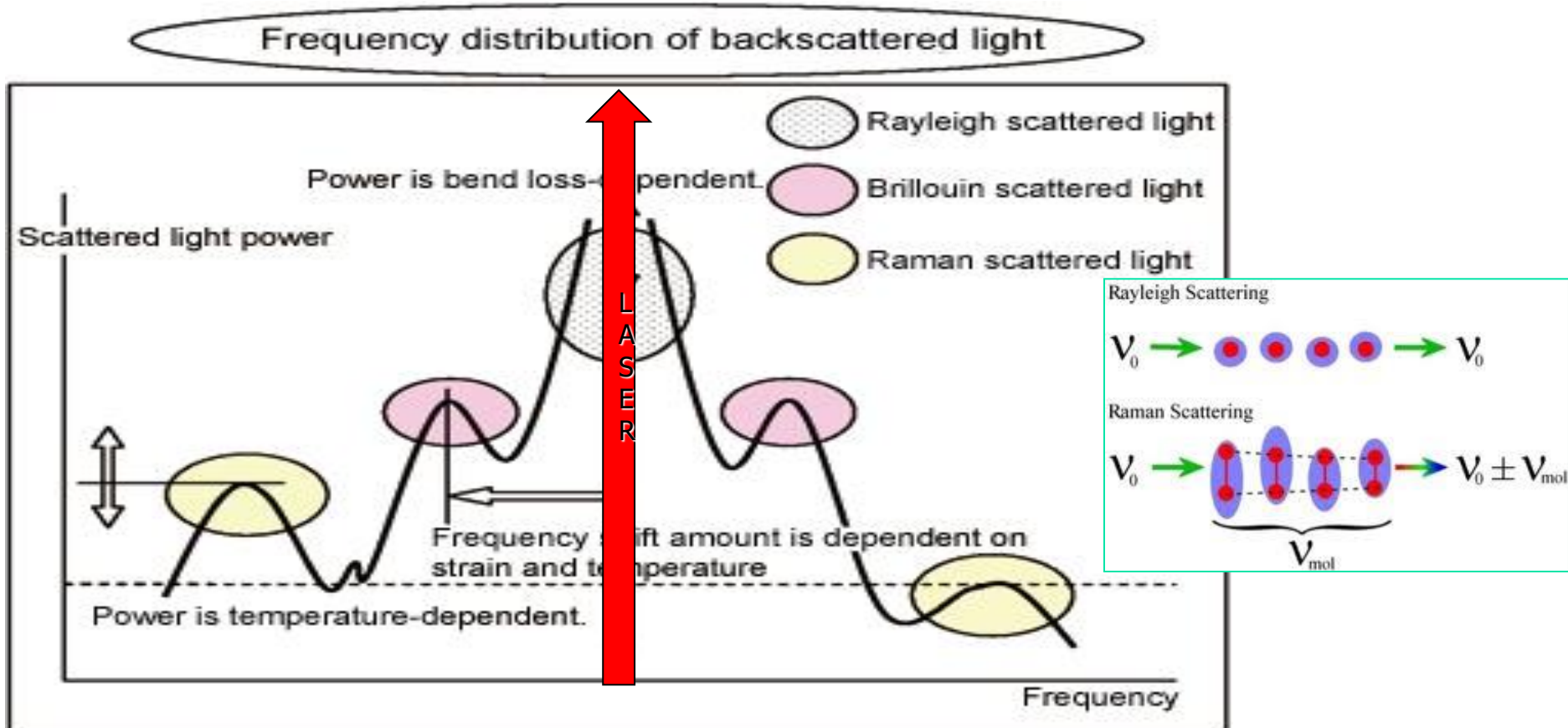
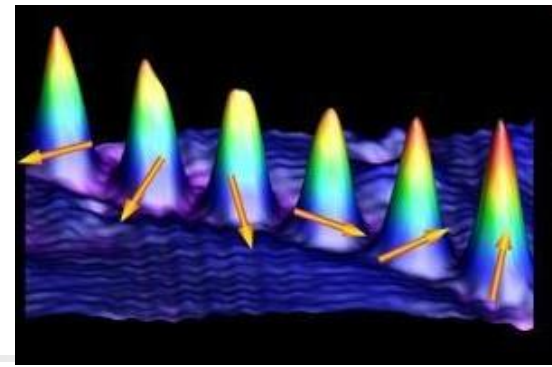


Fig.1 Spectrum of the backscattered light of optical fiber

Spinn on ühtaegu tuumade, aatomite ja molekulide omadus



Üksikute koobaltiaatomite erineva kuju ja väljanägemise põhjuseks tunnel-elektronmikroskoobiga „vaadatuna“ on spinnide erinevad suunad.

Pilt: Saw-Wai Hla, Ohio Ülikool 2010

- Aatomitel ja molekulidel kui tervikul võib olla täisarvuline koguspinn.
- Siis on nad bosonid ja võivad kõik kõige madalamale energiaseisundile kondenseeruda.
- Seda ollust nimetatakse aine (Bose-Einsteini) kondensaadiks
- Tuumadega seotud spinn-olekud on tundlikud tuumade ümbruse suhtes, võimaldades molekulide struktuuri uurida natiivsetes tingimustes, ilma neid eelnevalt kristalliseerimata
- Sellel põhineb tuuma magnet resonants või NMR spektroskoopia