

Fyzika biopolymerů

Interakce nenabitých částic

Robert Vácha

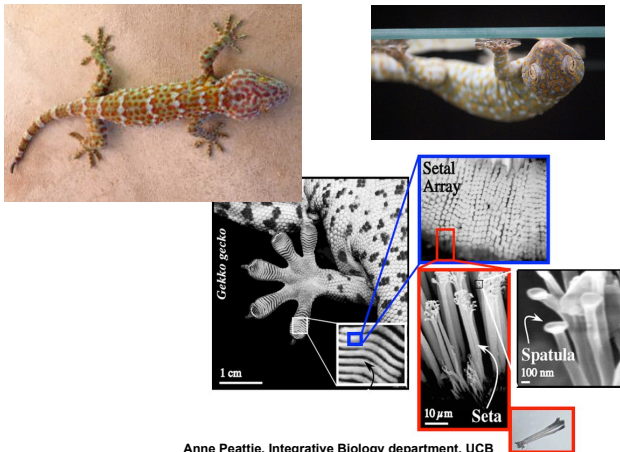
Kamenice 5, A4 2.13
robert.vacha@mail.muni.cz



CEITEC



van der Waals



Anne Peattie, Integrative Biology department, UCB

2

Indukovaný dipól - indukovaný dipól

- výpočet vyžaduje kvantovou mechaniku a nemá klasickou analogii
- odvození pomocí poruchové teorie interakce $1/r$ a použitím multipólového rozvoje
- podobné kvantové mechanické teorii pro rozptyl (disperzi) světla
- poprvé odvozeno Fritzem Londonem
- nazýváno Londonova, disperzní nebo indukovaný dipól-indukovaný dipól interakce

$$V = -\frac{3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \quad I_i \text{ je ionizační potenciál } i\text{-tého atomu}$$

Obecnější - Lifschitzova teorie, kvantová elektrodynamika, polarizovatelnost frekvenčně závislé - London = statickému řešení pro nulovou frekvenci
disperzní interakce v dielektriku je pak:

$$V \sim -\frac{(\alpha_i - \alpha_s)(\alpha_j - \alpha_s)}{r^6}$$

3

Polarizovatelnost

Clausius-Mosottiho rovnice

$$\frac{4}{3}\pi\rho\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Table 13.2 Nonretarded Hamaker Constants for Two Identical Media Interacting in a Vacuum (Inert Air) at Room Temperature

Medium	Dielectric Constant ϵ	Refractive Index n	Absorption Frequency ν_a (10^{14} s $^{-1}$)	Hamaker Constant A (10^{-20} J) Eq. (13.16)	Exact solutions ^a	Experiment ^b
Liquid He	1.057	1.028	5.9	0.057		
Water	80	1.333	3.0	3.7	3.7-5.5	
<i>n</i> -Pentane (C ₅ H ₁₂)	1.84	1.349	3.0	3.8	3.75	
<i>n</i> -Octane	1.95	1.387	3.0	4.5	4.5	
<i>n</i> -Dodecane	2.01	1.411	3.0	5.0	5.0	
<i>n</i> -Hexadecane	2.05	1.423	2.9	5.1	5.2	
Hydrocarbon (crystal)	2.25	1.50	3.0	7.1		10
Diamond	5.66	2.375	2.6	28.9	29.6	
Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)	2.03	1.426	2.9	5.2		
Benzene (C ₆ H ₆)	2.28	1.501	2.1	5.0		
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	2.24	1.460	2.7	5.5		
Acetone (CH ₃ CO)	2.1	1.359	2.9	4.1		
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	26	1.361	3.0	4.2		
Polystyrene	2.55	1.557	2.3	6.5	6.6-7.9	
Polyvinyl chloride	3.2	1.527	2.9	7.5	7.8	
PTFE (Teflon)	2.1	1.359	2.9	3.8	3.8	
Silica (SiO ₂)	3.8	1.448	3.2	6.3	6.5	5-6
Mica	5.4-7.0	1.60	3.0	10	7-10	13.5
CaF ₂	7.4	1.427	3.8	7.0	7.0	
Silicon (Si)	11.6	3.44	0.80	18	19-21	
Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	8	1.98	2.45	17	17	
Silicon carbide (SiC)	10.2	2.65	1.8	25	25	
α -Alumina, sapphire (Al ₂ O ₃)	10.1-11.6	1.75	3.2	15	15	
Zirconia (m-ZrO ₂)	18	2.15	2.1	18	20	
Zinc sulfide (ZnS)	8.5	2.26	1.6	16	15-17	
Metals (Au, Ag, Cu)	∞	—	3-5	25-40	20-50	

^aExact solutions computed by Hough and White (1960), Paragan and Weiss (1981), K. Christenson (1983, thesis), Veemakanni (1990, thesis), Senden et al., (1995), Franch et al., (1995), Bergström et al., (1996), Bergström (1997), Paragan (2006).

^bExperimental values from Israelachvili and Tabor (1972), Derjaguin et al., (1978), and other literature sources.

Jacob N. Israelachvili:
Intermolecular and Surface
Forces 3rd ed. Academic
press 2011 p.263

Interakce velkých nenabitých molekul

proteiny, membrány, coloidy a polymery jsou velké molekuly/shluky, jejich van der Waalsova interakce = integrál přes jednotlivé atomy, aditivnost

atomy $V = -\frac{C}{r^6}$ kde C je konstanta specifická pro dané atomy a prostředí

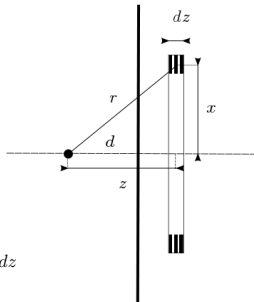
Interakce atomu s povrchem

$$V_i = -\int_{z=d}^{\infty} \int_0^{\infty} N \frac{C}{r^6} dx dz$$

počet atomů v prstenci je $N = 2\pi x \rho dx dz$

z geometrie $r = \sqrt{x^2 + z^2}$

$$\text{dosazením } V_i = -\int_{z=d}^{\infty} \int_0^{\infty} 2\pi x \rho \frac{C}{(x^2 + z^2)^{6/2}} dx dz$$



$$\begin{aligned} V_i &= -\int_{z=d}^{\infty} \int_0^{\infty} 2\pi x \rho \frac{C}{(x^2 + z^2)^{6/2}} dx dz \\ &= -\pi \rho C \int_{z=d}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{t^3} dt dz \\ &= -\pi \rho C \int_{z=d}^{\infty} \left[\frac{1}{2t^2} \right]_0^{\infty} dz \\ &= -\pi \rho C \int_{z=d}^{\infty} \frac{1}{2z^4} dz = -\frac{\pi \rho C}{6d^3} \end{aligned}$$

van der Waalsova interakce atomu s povrchem je $1/d^3$

Interakce atomu s deskou

pokud máme desku (membránu) o konečné tloušce t , integrace od z do $(d, d+t)$

$$V_i = -\frac{1}{6}\pi\rho C \left(\frac{1}{(d+t)^3} - \frac{1}{d^3} \right)$$

pro velmi tenkou desku ($t \rightarrow 0$) dostaneme závislost o mocninu kratkodohovější

$$V_i \sim 1/d^4$$

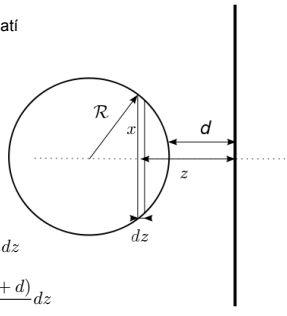
Interakce kulové částice s povrchem

objem disku o poloměru x je $\pi x^2 dz$ a z geometrie platí

$$x^2 = R^2 - (R - (z - d))^2 = (z - d)(2R - z + d)$$

interakční potenciál je:

$$\begin{aligned} V_{\bullet} &= \int_d^{d+2R} N \frac{\pi \rho_{surf} C}{6z^3} dz \\ &= \int_d^{d+2R} \rho_{sph} \pi x^2 \frac{\pi \rho_{surf} C}{6z^3} dz \\ &= \int_d^{d+2R} \rho_{sph} \pi (z - d)(2R - z + d) \frac{\pi \rho_{surf} C}{6z^3} dz \\ &= -\frac{1}{6} \pi^2 \rho_{sph} \rho_{surf} C \int_d^{d+2R} \frac{(z - d)(2R - z + d)}{z^3} dz \\ &= -\frac{1}{6} \pi^2 \rho_{sph} \rho_{surf} C \left[\frac{d^2 + 2Rd - 4dz - 4Rz}{2z^2} - \ln(z) \right]_d^{d+2R} \\ &= -\frac{1}{6} \pi^2 \rho_{sph} \rho_{surf} C \left[\frac{2R(d + R)}{d(d + 2R)} - \ln(1 + 2R/d) \right] \end{aligned}$$



7

pro $R \gg d$ se výsledek zjednoduší na $V_{\bullet} = -\frac{\pi^2 \rho_{sph} \rho_{surf} C R}{6d}$

van der Waalsova interakce proteinu s povrchem může být dalekodosahová $1/d$

Interakce dvou povrchů

obdobně interakce dvou povrchů na jednotkovou plochu

$$\begin{aligned} V_{||} &= -\frac{1}{6} \pi \rho_{surf1} \rho_{surf2} C \int_d^{\infty} \frac{1}{z^3} dz \\ &= -\frac{\pi \rho_{surf1} \rho_{surf2} C}{12d^2} \end{aligned}$$

8

Hamakerova konstanta

je výhodné zadefinovat novou konstantu A

$$A \equiv \pi^2 \rho_1 \rho_2 C$$

Hamakerova konstanta je přibližně stejná pro všechny látky neboť $C \sim \alpha_1 \alpha_2$

$$A \sim \rho_1 \rho_2 \alpha_1 \alpha_2 \sim \frac{1}{v_1} \frac{1}{v_2} v_1 v_2 = const.$$

hodnoty jsou v rozsahu $1-100kT=0.4-40.0 \times 10^{-20} J$

Table 13.1 Hamaker Constants Determined from Pairwise Additivity, Eq. (13.1)

Medium	VDW Constant, C ($10^{-79} J m^3$)	Density of Atoms, ρ ($10^{28} m^{-3}$)	Hamaker Constant, $A = \pi^2 C \rho^2$ ($10^{-19} J$)
Hydrocarbon	50	3.3	0.5
CCl ₄	1500	0.6	0.5
H ₂ O	140	3.3	1.5

Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces 3rd ed. Academic press 2011 p.255

přesněji z Lifschitzovy teorie

$$\begin{aligned} A_{total} &= A_{r=0} + A_{r>0} \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \\ &\quad + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \}} \end{aligned}$$

9

Table 13.3 Hamaker Constants for Media 1 and 2 Interacting across Medium 3 at Room Temperature

Interacting Media (Note: For Symmetrical Systems $A_{121} = A_{211}$)		Hamaker Constant A (10^{-26} J)	
1	2	Eq. (13.15) ^a	Exact Solutions ^b Experiment ^c
Air (water)	Water (air)	Air (water)	3.7 3.7
Pentane	Water	Pentane	0.28 0.34
Octane	Water	Octane	0.36 0.4
Dodecane	Water	Dodecane	0.44 0.4-0.5 0.5 ^d
Hexadecane	Water	Hexadecane	0.49 0.4-0.5 0.3-0.6 ^d
PTFE	Water	PTFE	0.29 0.33
Polystyrene	Water	Polystyrene	1.4 0.95-1.3
Water	Hydrocarbon	Water	0.3-0.5 0.34-0.54 0.3-0.9
Silica (SiO ₂)	Dodecane	Silica (SiO ₂)	0.07 0.10-0.15
Fused quartz (SiO ₂)	Octane	Fused quartz (SiO ₂)	0.13 —
Fused quartz	Water	Fused quartz	0.63 0.5-1.0
Mica	Hydrocarbon	Mica	0.35-0.81 0.85 0.5-0.8
Mica	Water	Mica	2.0 1.3-2.9 2.2
α -Alumina (Al ₂ O ₃)	Water	α -Alumina (Al ₂ O ₃)	4.2 2.7-5.2 6.7
Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	Water	Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	8.2 5-7
Zirconia (n-ZrO ₂)	Water	Zirconia (n-ZrO ₂)	13 7-9
Silicon carbide (SiC)	Water	Silicon carbide (SiC)	21 11-13
Ag, Au, Cu	Water	Ag, Au, Cu	— 10-40 40 (gold)
Water	Pentane	Air	0.08 0.11
Water	Octane	Air	0.51 0.53
Octane	Water	Air	-0.24 -0.20
Fused quartz	Water	Air	-0.87 -1.0
Fused quartz	Octane	Air	-0.7 —
Fused quartz	Tetradecane	Air	-0.4 — -0.5
Silicon nitride	Diodomethane ^e	Fused quartz	-1.3 -0.8 "Repulsion"
CaF ₂ , SiF ₂	Liquid He	Vapor	-0.59 -0.59

^aBased on dielectric data of Table 13.2, assuming mean values for ϵ_1, ϵ_2 . Values for diiodomethane: $\epsilon = 5.32, n = 1.76, \nu_e = 2.3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (Meurk et al., 1997).
^bExact solutions computed by Sabisky and Anderson (1973), Hough and White (1980), Paragogan and Weiss (1981), Christenson (1983, 1984), Horn et al. (1988a), Velamakanni et al. (1990), Sersen et al. (1993), Begeen et al. (1996), Begeen (1997), Paragogan (2006).
^cExperimental values from Israelachvili and Tabor (1972), Sabisky and Anderson (1973), Requeena et al. (1975), Begeen et al. (1978), Israelachvili and Adams (1978), Li et al. (1982), Ohshima et al. (1982), Horn et al. (1988a), Israelachvili et al. (1989), Velamakanni et al. (1990), Meurk et al. (1997), Vigi et al. (1994).
^dPure hydrocarbon-water and other hydrophobic-water interfaces experience an additional hydrophobic attraction which is fully or partially shielded when the interfaces contain hydrophilic groups, as occurs in the interactions between surfactant and lipid bilayers (see Chapters 14 and 21).

Jacob N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* 3rd ed. Academic press 2011 p.266

Přehled van der Waalsových interakcí

dvě molekuly

$$V_{..} = -\frac{C}{d^6}$$

molekula a povrch

$$V_{.|} = -\frac{\pi\rho C}{6d^3}$$

molekula a membrána

$$V_{.i} = -\frac{1}{6}\pi\rho C \left(\frac{1}{(d+t)^3} - \frac{1}{d^3} \right)$$

molekula a koule s poloměrem R

$$V_{.•} = -\frac{2}{3}\pi\rho C \frac{R(3d^3 + 6dR + 2R^2)}{d^3(d + 2R)^3}$$

koule a povrch

$$V_{•|} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R(d+R)}{d(d+2R)} - \ln(1 + 2R/d) \right]$$

koule a povrch $d \ll R$

$$V_{•|} = -\frac{AR}{6d}$$

koule a membrána

$$V_{•i} = \frac{1}{6}AR \left(\frac{1}{d+t} - \frac{1}{d} \right)$$

Přehled van der Waalsových interakcí

dvě koule $d \ll R$

$$V_{••} = -\frac{R_1 R_2 A}{R_1 + R_2 6d}$$

dvě koule

$$V_{••} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{d(d + 2(R_1 + R_2))} + \frac{2R_1 R_2}{(d + 2R_1)(d + 2R_2)} + \ln \frac{d(d + 2R_1 + 2R_2)}{(d + 2R_1)(d + 2R_2)} \right]$$

dva povrchy (na plochu)

$$V_{||} = -\frac{A}{12\pi d^2}$$

dvě membrány (na plochu)

$$V_{ii} = \frac{A}{12\pi} \left(\frac{2}{(d+t)^2} - \frac{1}{(d+2t)^2} - \frac{1}{d^2} \right)$$

válec jednotkové délky a paralelní stěna

$$V_{o|} = -\frac{A\sqrt{R}}{12\sqrt{2}d^{3/2}}$$

dva jednotkové válce paralelně

$$V_{oo} = -\sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}} \frac{A}{12\sqrt{2}d^{3/2}}$$

dva válce komo

$$V_{\wedge} = -\sqrt{R_1 R_2} \frac{A}{6d}$$

Příklad

Spočítejte van der Waalsovou interakci dvou Lysozymů a Lysozymu a membrány. Předpokládejte, že Lysozym je koule o průměru 20 nm a tloušťka hydrofobní části membrány je 4 nm. Hamakerova konstanta pro Lysozym interagující se sebou ve vodě je $2.87 \times 10^{-20} \text{ J}$, zatímco dvě membrány interagující spolu mají Hamakerovu konstantu $0.54 \times 10^{-20} \text{ J}$.

Řešení

13

Předpoklady

předpokládali jsme:

1. aditivnost vdW - ne pro aromatické systémy, ..
2. okamžité působení - ne rychlost světla

Derjaguinova aproximace

pro krátkodosahové síly a pro objekty jejichž vzdálenost je menší než jejich zakřivení

$$V_{tot}(d) = \int_d^\infty w(z) dA$$

kde A je velikost sobě si odpovídajících ploch v objektech
pro rotačně symetrické objekty - integrace přes protilehlé disky

$$V_{tot}(d) = 2\pi \int_d^\infty w(z(r)) r dr \quad F_{tot} = -\frac{\partial V_{tot}}{\partial d} = 2\pi \omega(z(r))$$

14

Dvě koule

$$V_{tot}(d) = 2\pi \int_d^\infty w(z(r)) r dr$$

vzdálenost mezi disky je

$$z = d + z_1 + z_2$$

z geometrie pro jednotlivé disky

$$(R_1 - z_1)^2 + x^2 = R_1^2$$

pro $R_1 \gg z_1 \quad z_1 = \frac{x^2}{2R_1}$

$$\text{odtud} \quad z = d + \frac{x^2}{2R_1} + \frac{x^2}{2R_2} \quad dz = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) x dx$$

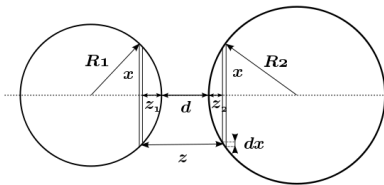
dosazením do Derjaguinovy aproximace

$$V_{tot} = \int_d^\infty 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} w(z) dz \quad F_{tot} = -\frac{\partial V_{tot}}{\partial d} = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} w(z)$$

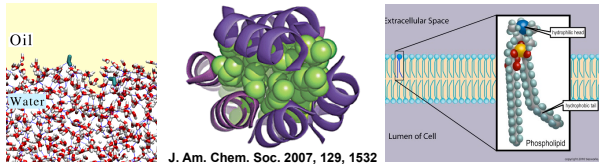
pro van der Waalsovou interakci

$$V_{\bullet\bullet} = \int_d^\infty 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} V_{||} dz = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \int_d^\infty -\frac{A}{12\pi z^2} dz = -\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{A}{6d}$$

15



Hydrofobní interakce



Základ interakce spočívá v silných vodíkových vazbách vody, které hydrofobní molekuly narušují:

1. Pro velké ploché povrchy se počet vodíkových vazeb snižší, vody na rozhraní nemají v okolí stejně partnerů provodíkové vazby - entalpický charakter
2. U zakřivených povrchů mají vody okolo sebe přibližně stejné vodíkových vazeb, ale jejich rozmístění je omezené - snížení počtu možných konfigurací = entropický charakter

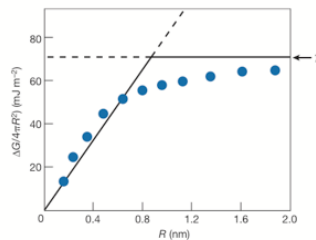
přechod při poloměru zakřivení 1 nm

16

hydrofobní interakce

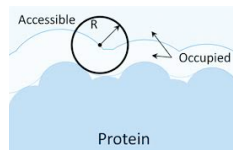
$$dV = dG = \gamma dA$$

konstanta úměrnosti γ je povrchové napětí
 pro voda/olej $7.9 \text{ kT/nm}^2 = 4.7 \text{ kcal/mol/nm}^2 = 33 \text{ dynes/cm}$
 pro malé molekuly (alkany) to je okolo 4 kT/nm^2



Chandler, D.: Nature 437 640-647 (2005)

velikost plochy dostupné molekulám vody
 (Solvent Accessible Surface Area)



Mason P.: Biochem. J. (2013) 454 (387-399)

17

Příklad na doma

Spočítejte van der Waalsovou interakci dvou paralelních polymerních molekul (řetězců složených z kuliček) na jednotku délky. Pro zjednodušení uvažujte vzdálenost mezi molekulami mnohem větší než jejich poloměr. Výsledek aplikujte na molekuly DNA.

Řešení:
$$V = \frac{-3\pi C}{32R^2d^5}$$

18