

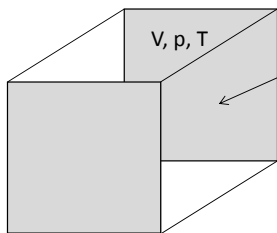
## Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Prof. Fidy Judit  
2014 október 15

részecske: - atom, atomcsoport  
- molekula  
- makromolekula

sok:  $6 \times 10^{23}$

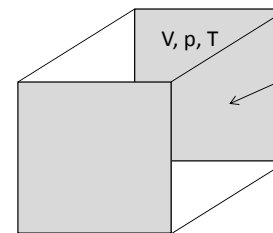
### Egyszerű példa



Levegő egy szobában....  
Hogyan teljesítik a gáz részecskéi  
a makroszkópikus jellemzőket?

Mit „csinálnak”?

### Egyszerű példa



Levegő egy szobában....  
Hogyan teljesítik a gáz részecskéi  
a makroszkópikus jellemzőket?

Mit „csinálnak”?

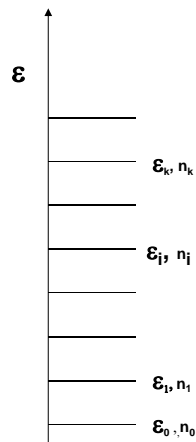
**mozognak... azonos sebességgel?**

### Másik példa

Levegő részecskéi a gravitációs erőterben

hol vannak? Energia-minimum-helyen? Föld felszínén? Mindegyik?

## Boltzmann eloszlás



N megkülönböztethető, független részecske  
Termikus egyensúlyban (zárt rendszerben),  
 $T \neq 0$  hőmérsékleten

$\varepsilon_j$  egy részecske lehetséges energiája  
 $n_j$  az  $\varepsilon_j$  energiával bíró részecskék száma

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad N = \sum_j n_j$$

### A Boltzmann eloszlás függvényformája

$$\frac{n_k}{n_j} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$

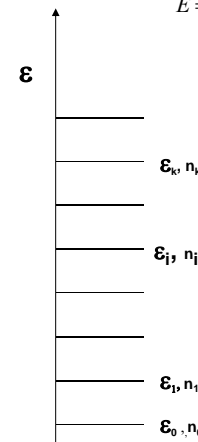
Az energia-szintek bármely (j,k) kombinációjára igaz



Ludwig Eduard Boltzmann  
1844-1906, osztrák fizikus

Boltzmann  
faktor

## Boltzmann eloszlás - értelmezés



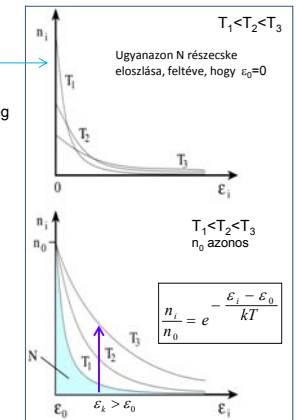
$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad N = \sum_j n_j \quad \frac{n_k}{n_j} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$

**Populációk:** a részecskék „eloszlanak” az energia-szinteken

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

Minden hőmérsékleten igaz, hogy a betöltöttség a kis energiák felé nő.  
Alacsonyabb hőmérsékleten az alsó nivók populációja megnövekszik

Egy kiválasztott  $\varepsilon_k > \varepsilon_0$  nagyobb energiájú nivó populációja az energiaminimum populációjához képest nő a hőmérséklettel.



## Boltzmann eloszlás –példák

más világgép!

### 1. Gázok (ideális gáz) mit „csinálnak” a részecskék ...

alkalmazható a Boltzmann eloszlás (mozgás nehézségi erőterben)

Termikus egyensúly

$$E_{teljes} = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

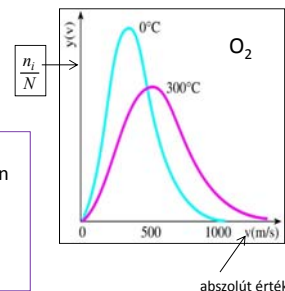
$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{f}{2} kT$$

$$f = 3 \quad \text{pontoszerű részecskékre}$$

$$pV = NkT$$

az egyedi részecskék  
sebessége (abszolút értéke) **eloszlást** követ

### Maxwell-Boltzmann-féle sebességeloszlás – hőmérséklet szerepe



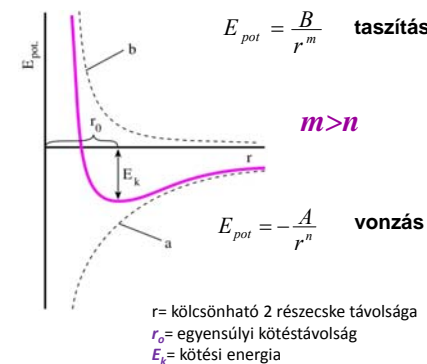
### Gáz-állapot jellemzése (ideális gáz)

- nincs kölcsönhatás  $E_k=0 \rightarrow$  szerkezete rendezetlen
- részecskék azonosak ( pontoszerűek)
- izotróp: tulajdonságai függetlenek a mérés irányától
- deformálható
- térfogatát a tartály határozza meg

## 2. Rendezettséggel bíró anyagcsaládok

### A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul

Általános elv



$$E_{pot} = \frac{B}{r^m} \quad \text{taszítás}$$

$$E_{pot} = -\frac{A}{r^n} \quad \text{vonzás}$$

$r$  = kölcsönható 2 részecske távolsága  
 $r_0$  = egyensúlyi kötéstávolság  
 $E_k$  = kötési energia

**Kérdés:** minden kötéstávolság állandóan  $= r_0$  ?  
Mit „csinálnak” az alkotó atomok, atomcsoportok?  
Mozdulatlanul „ülnek” az energiaminimumnak megfelelő helyeken?

$$\frac{n_{felszakadt}}{n_{ep}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} \quad \Delta \varepsilon = E_{kötési}$$

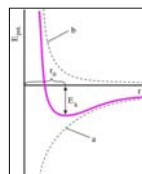
A kötéstávolság ( $r_0$ ) és kötési energia  $E_k$  a kölcsönhatási energiafüggvények konkrét függvény-alakjától függ (A,B,n,m)

$$kT \sim 0.027 \text{ eV} \quad T=310 \text{ K}, \quad k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ Boltzmann állandó}$$

$$\Delta \varepsilon \longleftrightarrow kT$$

## Példa a vonzó kölcsönhatások függvényformáira

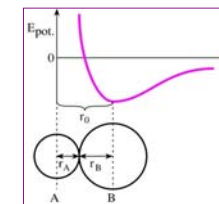
Az elektrosztatikus kölcsönhatások potenciális energiájának távolság-függése, és kötési energiája



Kölcsönhatás	Energia-függvény távolság-függése	Átlagos kölcsönhatási energia (kJ/mól)
ion-ion	$r^{-1}$	200 - 300
ion - álló dipólus	$r^{-2}$	10 - 20
álló dipólus – - álló dipólus	$r^{-3}$	1 - 2
dipólus – dipólus hőmozgás mellett	$r^{-6}$	0.3
diszperziós kölcsönhatás	$r^{-6}$	2

## A kötések jellemző kötéstávolságai

Elem	Rendszám	Van der Waals sugár (nm)	Kovalens sugár (nm)	Ionsugár (nm)	Ion
H	1	0,120	0,037	–	H <sup>+</sup>
C	6	0,170	0,077	0,029	C <sup>+</sup>
N	7	0,155	0,075	0,025	N <sup>+</sup>
O	8	0,152	0,073	0,140	O <sup>2-</sup>
F	9	0,147	0,071	0,117	F <sup>-</sup>
P	15	0,180	0,106	0,058	P <sup>3+</sup>
S	16	0,180	0,102	0,184	S <sup>2-</sup>



Atomi rádiuszok értelmezése:

$$r_0 = r_A + r_B$$

Gyengébb kölcsönhatás  $\longleftrightarrow$  nagyobb kötéstávolság

## A rendezett szerkezeteket meghatározó kötések energiái hierarchia lehetősége!

elektronvolt  
1 eV = 23 kcal/mole ~  
~ 100 kJ/mól

$E_k \sim$  elsődleges kötések : kovalens  
ionos  
(fémes)

2 – 6 eV/kötés ~ 150- 600 kJ/mól

$E_k \sim$  másodlagos kötések

H-híd  
Hidrofób kölcsönhatás

0.1 – 1 (víz: 0.2 eV)  
~ 0.1

van der Waals dipól – ponttöltés  
dipól – dipól  
dipól– indukált dipól  
időleges dipól  
(diszperziós)

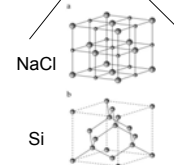
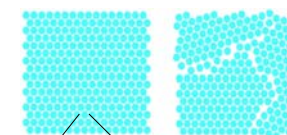
~ 0.1-0.2  
~ 0.02  
~ 0.01  
~ 0.02

## 2.1. Szilárd testek – kristályos: ideális rendezett

(amorf szerkezetet nem tárgyaljuk)

Részecskék: - **atomok** - **elsődleges kötések** → **rendezett szerkezet** :  
(- **molekulák** – másodlagos kötések is – rendezettség csökken)

Ideális: „egykristály” mikrokristályos



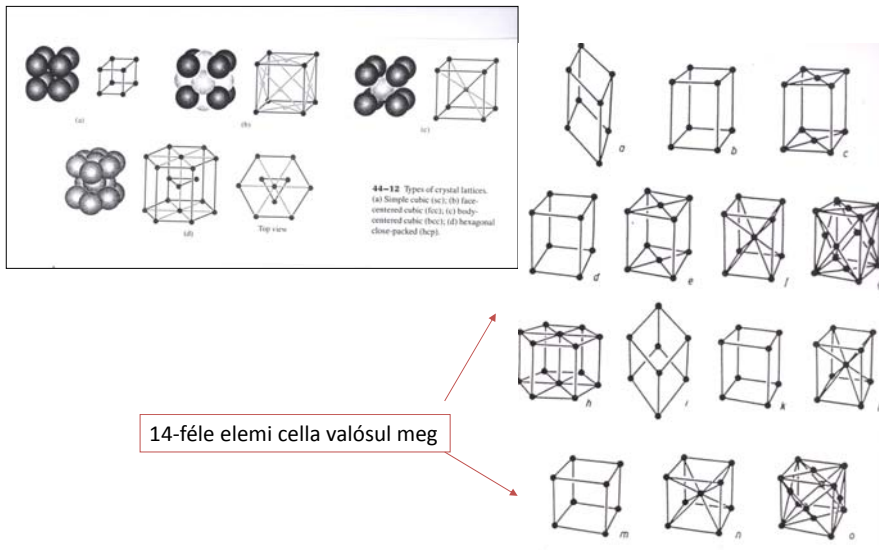
Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:  
Ismétlődési távolság  $\gg$  100xkötéstávolság  
( $r_0 \sim 0.15$  nm)

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok

### Kristály-állapot tulajdonságai:

- anizotrópia: tulajdonságai a mérés irányától függenek
- mechanikai szilárdság
- határozott térfogat
- határozott alak
- hosszú távú rendezettség

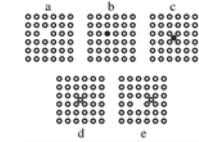


### Boltzmann eloszlás szerepe kristályokban:

- tökéletes rendezettség csak  $T=0$  hőmérsékleten lehetséges
- kristályhibák
  - pont hibák : rácspont hiány (vakancia)  
rácspont többlet (interstitium)

$$n_{\text{ponthiba}} \cong Ne^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \quad \Delta\epsilon \gg kT$$

- pont hibák diffúziójával vonal-menti vagy felületi hibák ( szemcsehatár)



### Pl. rideg törés szemcsehatárokon



Vörösiszap-tartály fala

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja

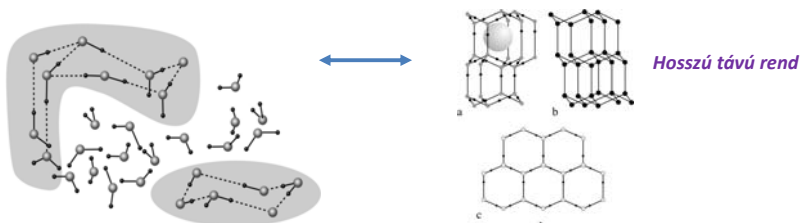
→ **szilárd test fizika** tudományág

## 2.2. Folyadékok – részleges és időleges rendezettség

Részecskék: molekulák

Kölcsönhatás :gyengébb mint a kristályokban  $E_k \sim$  másodlagos kötések (molekulák között)  
rendezett és rendezetlen tartományok → átlagos  $E_k$  kicsi → **sok felszakadt kötés**

Víz molekulák folyadékokban és kristályos állapotban



**Időlegesen** kialakuló és megszűnő rendezett tartományok  $\sim 5-10$  molekula  
**rövid távú rend**

### Folyadék-állapot tulajdonságai:

- izotrópia
- deformálhatóság
- felveszi a tartály alakját
- határozott térfogat
- rövid távú rend

Amorf szilárd testek~megfagyott folyadékok

## 2.1.-2.2. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

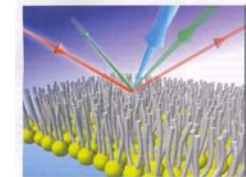
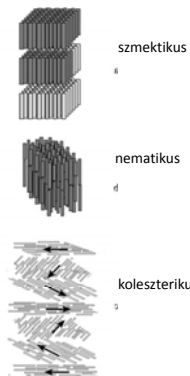
Kölcsönhatási energia átlag  $\sim$  folyadékoké (kicsi)

Hosszú távú „rend”  $\sim$  kristályra jellemző

Deformálhatóság

Speciális alakú részecskék  $\sim$  korong, fonal

Megvalósuló rendezettségi formák fonalas molekulákból



Kis kölcsönhatási energia → a rendezettségi formák **érzékenyek külső perturbációkra**

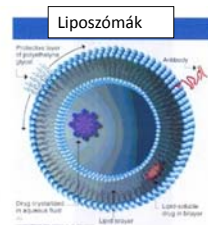
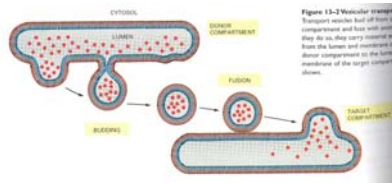
- hőmérséklet
- oldószer molekulái
- elektromos tér

### 2.1.-2.2. Folyadékkristályok – gyakorlati példák

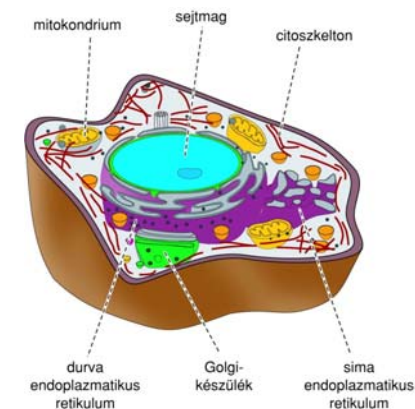
1. Termotrópia koleszterikus rendezettség esetén  $\rightarrow T \rightarrow$  rétegek távolsága  $\rightarrow$  színe jelzi a hőmérsékletet – **kontakt termográfia**
2. **Elektrooptikai** jelenségek: elektromos tér hatására a fényáttérsítés megváltozik  $\rightarrow$  Fk rétegek elektródákkal  $\rightarrow$  kijelzők
3. **Liotrópia**: amfifil szállakú molekulák (pl. foszfolipidek) oldószerben rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak – **lipid membránok**



Sejtmembrán: kettős lipid réteg



### 2.3. Speciális család: rendezettség makromolekulákban



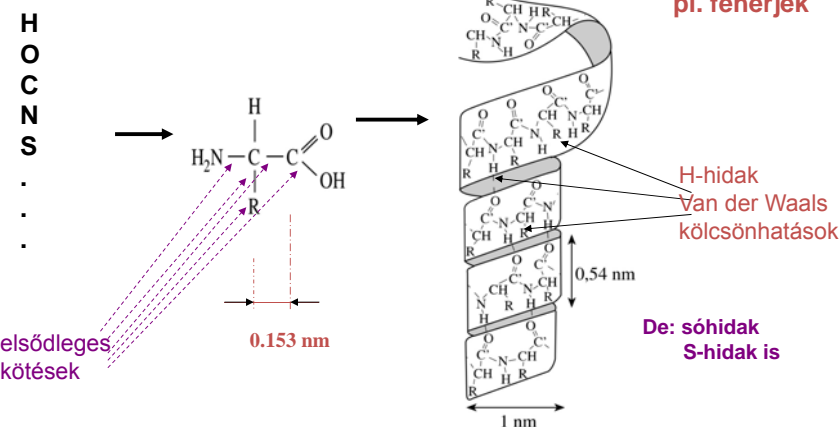
#### Hierarchikus rendező elvek

- Kötéserősségek
- Kötéstávolságok
- Kölcsönható csoportok energiájának lecsengése a távolsággal
- rendezett vízmolekulák kötése
- ionok és prosztetikus csoportok kötése

Atomok

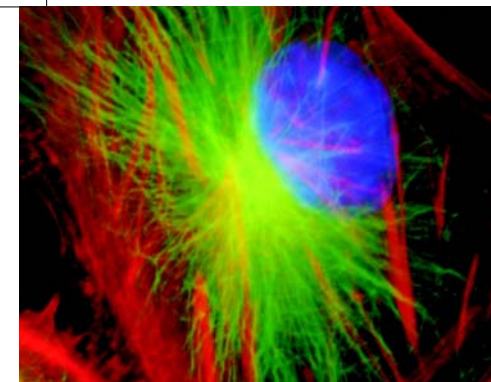
Molekulák

Makromolekulák:  
pl. fehérjék



Piros: aktin filamentum

Kék: sejtmag



Zöld: mikrotubulusok

## A hierarchia jelentősége – szerkezeti „dinamika”

Pl. vannak-e felszakadt H-kötések a T7 bakteriofág dsDNS-ében  $T=300\text{K}$  –en?

$$\frac{n_{\text{felszakadt}}}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}}$$

$$\Delta\epsilon = E_{\text{kötési}}$$

$$\text{ha } n_f \ll n_{\text{ép}} \Rightarrow \frac{n_f}{n_{\text{ép}}} \cong \frac{n_f}{N}$$

A T7 fág DNS-e kb. 40000 bázispárból áll  $\rightarrow$  H – kötések száma kb. 100 000  $\rightarrow N = 100\,000$

$$\frac{n_f}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} = e^{-\frac{0.2}{0.026}} = 0.00046 \cong \frac{n_f}{N}$$

$$\Delta\epsilon = E_{\text{kötési}} = 0.2 \text{ eV}$$

$$n_{\text{felszakadt}} \sim 46/\text{DNS}$$

↑  
idő-átlag!

## A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak $\rightarrow$

$\rightarrow$  flexibilitás komplexképzésnél

$\rightarrow$  lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra

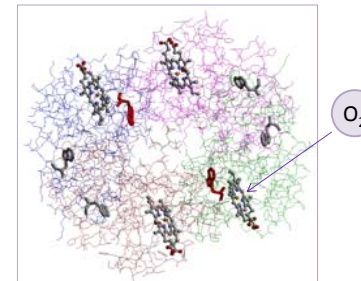
## A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak $\rightarrow$

$\rightarrow$  flexibilitás komplexképzésnél

$\rightarrow$  lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra

Pl. Hemoglobin molekula:

4 alegység hem csoportokkal, amelyek  $\text{O}_2$  molekulákat kötnek



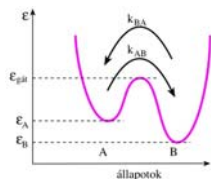
**Kérdés:** ha minden kötéstávolság állandóan  $= r_0$ , akkor hogyan jut el az oxigén a hem csoporthoz? Nincs hely !

Speciális helyeken levő másodlagos kötések időleges felszakadásai adnak lehetőséget az oxigén molekula megkötésére.

## Makromolekuláris rendszerek „szerkezeti dinamikája”

## Más jellegű példák a Boltzmann eloszlásra

### 3. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől



Reakció :  $A \longleftrightarrow B$

A  $k_{AB}$  és  $k_{BA}$  reakciósebességek arányosak azon reagensek számával, amelyek energiája eléri az aktivációs gát nagyságát.

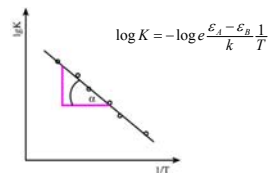
$$k_{AB} = \text{const} \times e^{-\frac{E_{\text{barrier}} - E_A}{kT}}$$

$$k_{BA} = \text{const} \times e^{-\frac{E_{\text{barrier}} - E_B}{kT}}$$

$$K = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} = e^{-\frac{E_A - E_B}{kT}}$$

A hőmérsékletet változtatva és mérve a reakciósebességeket, az adatokból az aktivációs energia meghatározható

Arrhenius féle ábrázolás



### 4. Barometrikus magasságformula

A levegő sűrűsége az atmoszférában a tengerszinttől mért magassággal ( $h$ ) csökken:

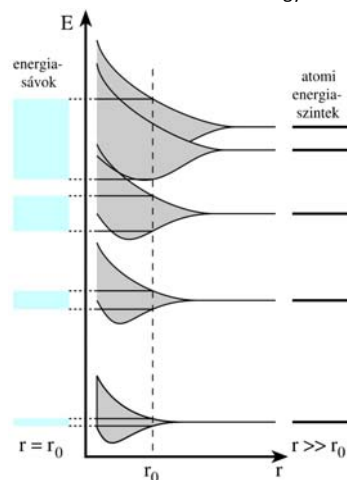
$$\frac{\rho(h)}{\rho(0)} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$m$  a levegő részecskéinek átlagos tömege  
 $g$  gravitációs gyorsulás

Rendezett rendszerekben (kristályokban) a részecskék közötti kölcsönhatás megváltoztatja az **elektron-állapotokat**

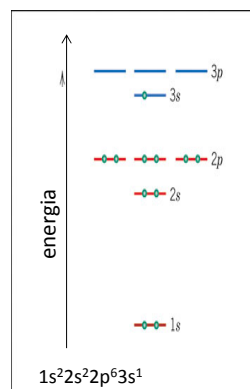
## A részecskék kölcsönhatása kiszélesíti az atomi energiaszinteket

Pl. Kristályban N kölcsönható azonos atom ( $\sim 10^{23}$ )  
 → egy atomi nívó N nívóra hasad → folytonos energia-sávok



A felhasadás legjobban a külső nívókat érinti → átlapolások is lehetnek

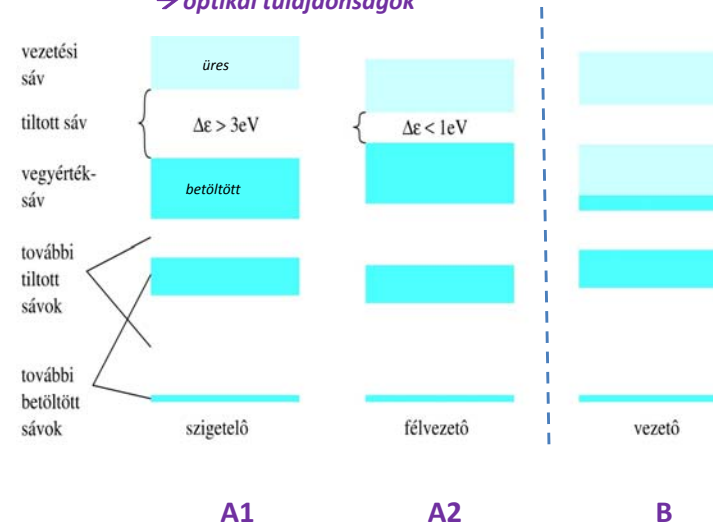
$^{11}\text{Na}$  atom



## Energia-sávok tulajdonságai és a Boltzmann eloszlás

→ elektromos tulajdonságok

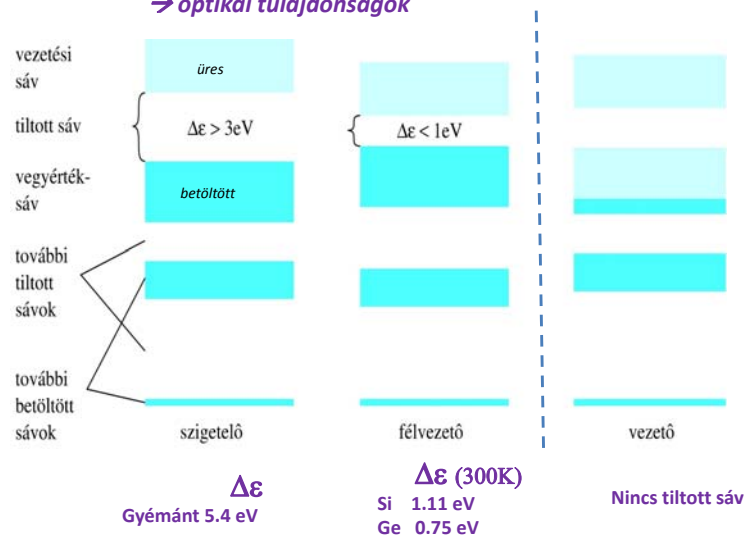
→ optikai tulajdonságok



## Energia-sávok tulajdonságai és a Boltzmann eloszlás

→ elektromos tulajdonságok

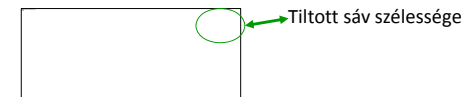
→ optikai tulajdonságok



## A csoport anyagai



- Üres vezetési sáv: nincs elektron, amely energiát vehetne fel az elektromos térből
- Elektromos vezetés feltétele : elektron-populáció  $E \geq \Delta\epsilon$  energiával



**A1 család:**  $\Delta\epsilon \gg kT$

→ vezetési sáv termikusan nem populálható  
 → **szigetelők**

pl. gyémánt:  $\Delta\epsilon = 5.4 \text{ eV}$

$$\frac{n_{\text{vez}}}{n_{\text{vegy}}} = e^{-\frac{5.4}{0.023}} = e^{-235} = 0$$

→ **Nincs VIS foton elnyelés → átlátszóak**

~ 2.5 eV



## A2 család:

$$\Delta \varepsilon \geq kT$$

$$E_{\text{gap}} \leq 1 \text{ eV}$$

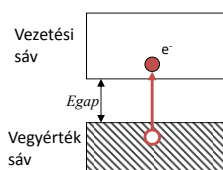


Kicsi a tiltott sáv „szélessége” → vezetési sáv termikusan populálható

$$\frac{n_{\text{vezetési}}}{n_{\text{vegérték}}} = e^{-\frac{0.75}{0.023}} = e^{-33} = 7 \cdot 10^{-15}$$

T=0 K	$E_g$ (eV)
Si	1.1
Ge	0.75

$$N_{\text{vegérték}} \approx 6 \cdot 10^{23} \Rightarrow n_{\text{vezetési}} \approx 4 \cdot 10^8 / \text{cm}^3$$



**n – típusú vezet**és (elektron vezet

$$\sigma \approx e \frac{E_{\text{gap}}}{2kT}$$

**p – típusú vezet**és (elektron-lyuk vezet

Egy gerjesztéssel két töltéshordozó generálódik

## A2 család: alkalmazások

## Tiszta (intrinsic) félvezetők

$$\sigma = \text{const} * e^{-\frac{E_{\text{gap}}}{2kT}}$$

Gyengén függ T-től

Egyensúlyban: a töltések keltése és rekombinációja azonos valószínűségű

$p(\text{rekombináció}) \sim n^2$ ,  $p(\text{keltés}) \sim \text{Boltzmann faktor}$

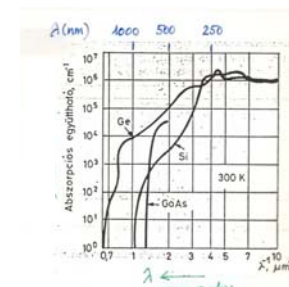
- Fajlagos vezetőképesség nő a hőmérséklettel → **thermoresistor: hőmérő**

-  $E_{\text{gap}}$  kicsi → VIS foton elnyelés → **nem átlátszóak**

Optikai alkalmazások: foto-indukált vezet

$$hf_{\text{VIS}} > E_{\text{gap}}$$

→ **fényérzékelők**



## B csoport

## Jó vezetők



e.g. 1- és 2-vegyértékű fémek Na, Mg, Cu..

	Cu	Si
$n(\text{töltés})/\text{m}^3$	$9 \cdot 10^{28}$	$1 \cdot 10^{16}$
Fajlagos ellenállás (Ohm·cm)	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^3$

T=293 K

Elektron-vezetés lehetséges a félig betöltött vezetési sávban

--elektron-vezetés

--optikai (VIS) fotonokat elnyeli - átlátszatlan

$$\sigma \approx \frac{1}{T}$$

Fajlagos vezetőképesség **csökken** a hőmérséklettel

→ **félvezetők**

## Speciális A2 család

## Szennyezéses félvezetők

**Doping:** igen kis mennyiségű második komponens (dopant/szennyező) beültetése egy félvezető kristályrácsába (gazdarács).

$$\frac{N_{\text{gazdarács}}}{N_{\text{szennyező}}} \approx 10^6$$

→ **A szennyező atomok egymástól izoláltak a gazdarácsban**

**Az ötlet:** a második komponens csökkentheti a gazda-félvezető tiltott sáv szélességét, és ezzel megnövelhető a termikusan gerjesztett töltéshordozók száma.

Két kombináció

-4-vegyértékű gazdarácsban 5 vegyértékű szennyező → **n-típusú**

-4-vegyértékű gazdarácsban 3 vegyértékű szennyező → **p-típusú**

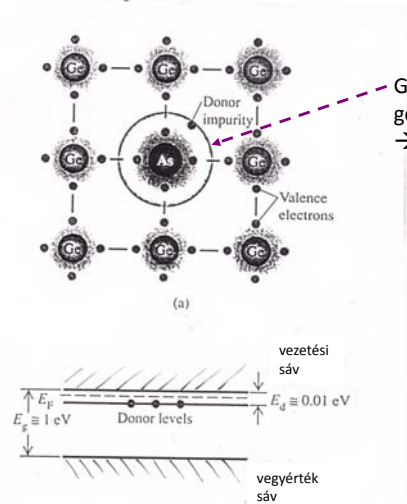
gazdarácsok: Ge, Si

szennyezők: - 5-vegy.: P, As, Bi

- 3-vegy.: B, Al, Ga, In



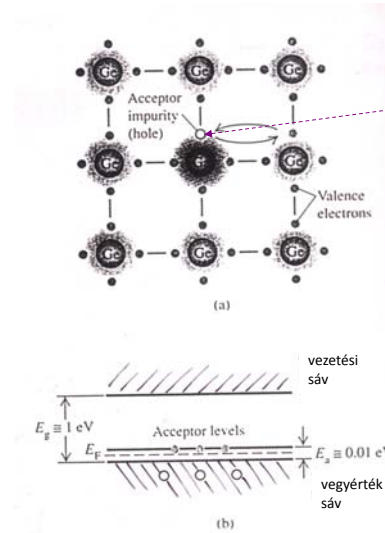
#### 4 vegyértékű Ge rács szennyezése 5 vegyértékű As atomokkal



Gyengén kötött ötödik elektron könnyen gerjeszthető  
→ *n-típusú vezetés*

A donor nívó csak az izolált szennyezőkön létezik. Vezetéshez az elektronokat gerjeszteni kell a vezetési sávba, de ehhez igen kis energiát kell csak fedezni.

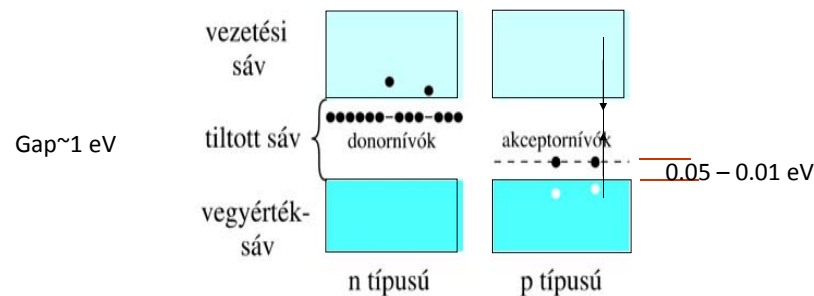
#### 4-vegyértékű Ge-kristályban 3-vegyértékű Ga szennyező



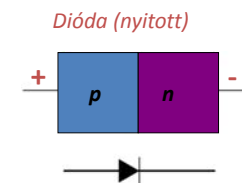
Egy Ge –kötési elektronnak nincs partnere a Ga részéről → könnyen fogad máshonnan Ge-elektronokat  
→ *p-típusú vezetés*

Az akceptor-nívó csak a szennyezőn létezik, de az elektron-lyukak szabadon mozoghatnak a vegyérték sávban

#### Szennyezéses félvezetők - összefoglalás



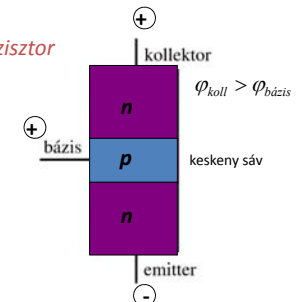
n - és p – típusú szennyezéses félvezetők kombinációjával az elektromos áramkörök alapegységei alakíthatók ki : *dióda (egyenirányító)* és *tranzisztor (áramerősítő)*



#### dióda:

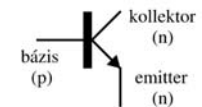
- egyenirányító
- feszültségre kapcsolva fényforrás - LED
- átalakító : fényt → feszültséggé : CCD

#### Tranzisztor



#### tranzisztor:

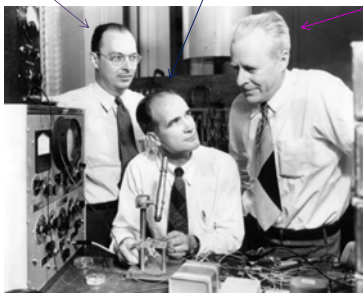
- erősítő
- számítógépek memória-eleme



Szennyezés igen kis területen kialakíthat egy egységet →  
→ mikroszkopikus méretű áramkörök → **mikroelektronika**

### 1956 Fizikai Nobel díj a tranzisztor feltalálásáért

John Bardeen, William Shockley and Walter Brattain at Bell Labs, 1948.



**John Bardeen**  
II. Nobel 1972  
Szupravezetés elmélete



**Walter Brattain**  
Rendkívül jó kísérleti fizikus

### 2014 - Fizikai Nobel díj a kék LED megvalósításáért

Isamu Akasaki , Shuji Nakamura, Hiroshi Amano ,



LED: Light Emitting Diode



Köszönöm a figyelmet!