

## Sok részecskés rendszerek

2012 November 7  
Prof. Fidy Judit

## Sok részecskés rendszerek

részecske: - atom  
- molekula  
- makromolekula  
sok:  $6 \times 10^{23}$

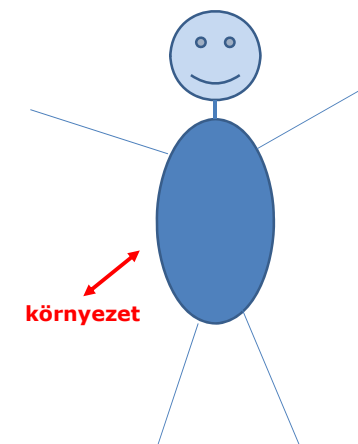
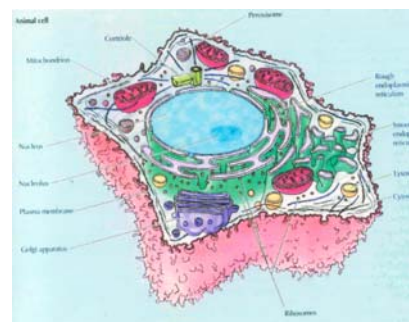
***Rendszerek családjai: anyagcsaládok  
gáz – folyadék – szilárd***

### Szempontok

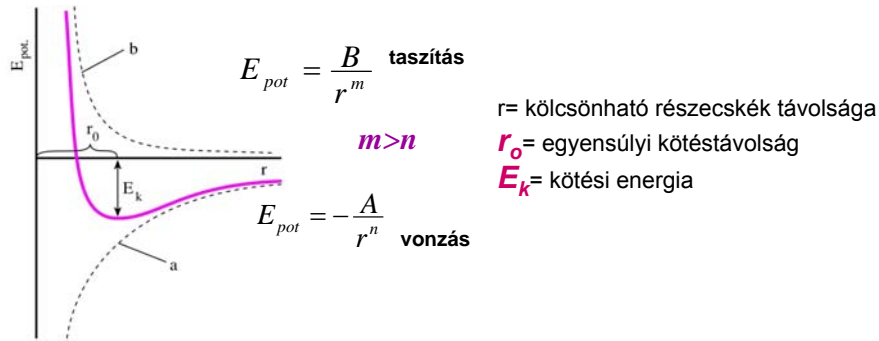
- Kölcsönhatások a részecskék között  
→ **szerkezet**
- Elektron-állapotok  $\longleftrightarrow$  izolált atomok, molekulák  
→ **fizikai-kémiai – biológiai tulajdonságok**

***Rendszerek családjai: anyagcsaládok  
gáz – folyadék – szilárd***

### Miért érdekes?



## Kölcsönhatások → kötések → szerkezet



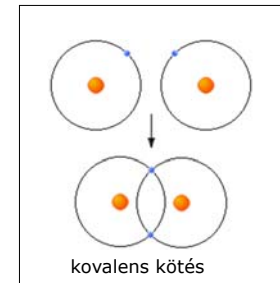
A kötéstávolság ( $r_0$ ) és kötési energia  $E_k$  a kölcsönhatási energiafüggvények konkrét függvény-alakjától függ (**A, B**)

## A kötési energiák hierarchiája

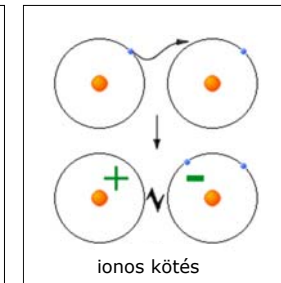
elektronvolt  
1 eV = 23 kcal/mól ~  
~ 100 kJ/mól

$E_k \sim$  elsődleges kötések : kovalens  
ionos  
fémes

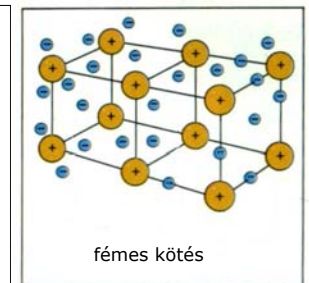
2 – 6 eV/kötés ~ 500 kJ/mól



Pl.  $H_2$  gáz



Pl. NaCl kristály



Pl. Na fém

## A kötési energiák hierarchiája

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

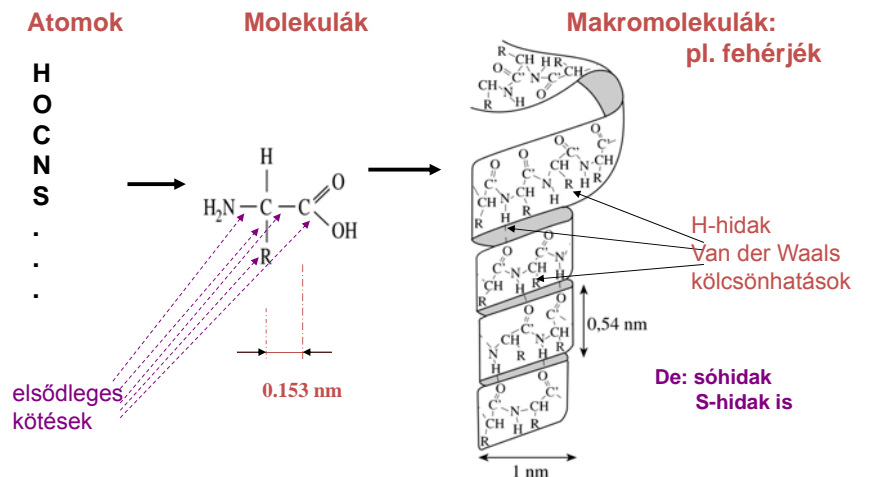
H-híd  
Hidrofób kölcsönhatás

0.1 – 1 eV (víz: 0.2 eV)  
~ 0.1 eV

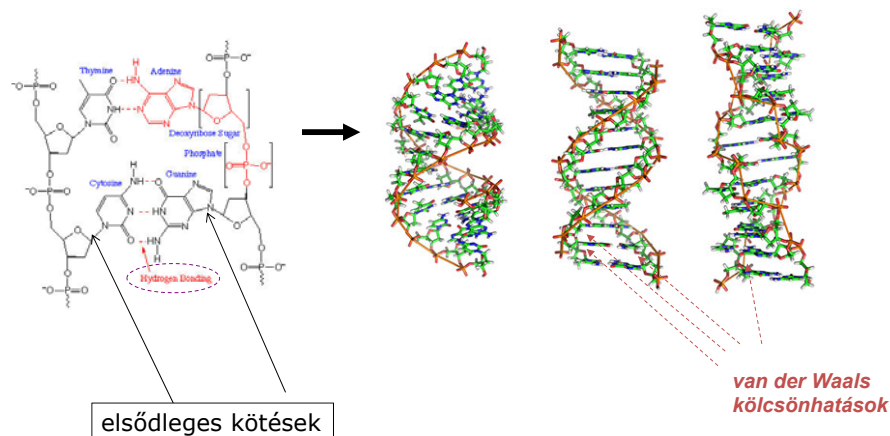
van der Waals dipól – ponttöltés  
dipól – dipól  
dipól – indukált dipól  
időleges dipól  
(diszperziós)

~ 0.1-0.2 eV  
~ 0.02  
~ 0.01  
~ 0.02

## Biológiai rendszerek szerkezetét a kötések hierarchiája jellemzi

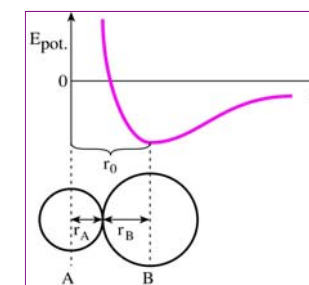


## DNS kettős hélix szerkezetek: kötések hierarchiája



## Atomi rádiuszok és értékük különböző kölcsönhatásokban

Elem	Rendszám	Van der Waals sugár (nm)	Kovalens sugár (nm)	Ion sugár (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>



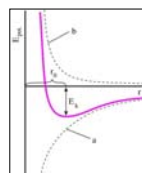
Atomi rádiuszok értelmezése:

$$r_0 = r_A + r_B$$

Gyengébb kölcsönhatás  $\longleftrightarrow$  nagyobb kötéstávolság

## 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

## Rendszerek családjai: anyagcsaládok gáz – folyadék - szilárd

Osztályozás alapja: átlagos kölcsönhatási energia a részecskék között  
→ **Szerkezet** → **makroszkópikus tulajdonságok**

### 1. Gáz-állapot (ideális gáz)

Nincs kölcsönhatás  $E_k=0 \rightarrow$  szerkezete rendezetlen

- részecskék azonosak, pontszerűek
- izotróp: tulajdonságai függetlenek a mérés irányától
- deformálható
- térfogatát a tartály határozza meg

$$E_{teljes} = \sum \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

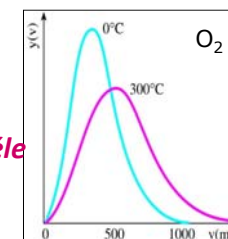
Termikus egyensúly

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

$$f = 3 \text{ pontszerűrészecskékre}$$

$$pV = NkT$$

Maxwell-Boltzmann-féle sebességeloszlás



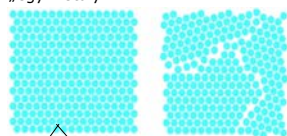
## 2. Szilárd testek – ~~amorf~~ – kristályos

Részecskék között erős kölcsönhatás  $E_k \sim$  elsődleges kötések  $\rightarrow$   
**rendezett szerkezet: kristály**  
 Részecskék: atomok (v. molekulák)

### Kristály

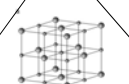
Ideális: „egykristály”

mikrokristályos



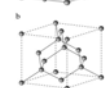
- anizotrópia: tulajdonságai a mérés irányától függnek
- mechanikai szilárdság
- határozott térfogat
- határozott alak

NaCl



**Elemi cellák** periodikus rendben: „kristály rács”

Si



**Hosszú távú rendezettség:**

Ismétlődési távolság  $\gg 100 \times$  kötéstávolság  
 $(r_0 \sim 0.15 \text{ nm})$

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok

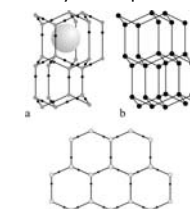
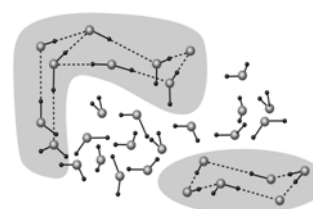
## 3. Folyadékok

Részecskék: molekulák  
 Kölcsönhatás: gyengébb mint a kristályokban  $E_k \sim$  másodlagos kötések  
 rendezett és rendezetlen tartományok  $\rightarrow$  átlagos  $E_k$  kicsi

Víz molekulák folyadékban

és

kristályos állapotban



Hosszú távú rend

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

- izotrópia
- deformálhatóság
- felveszi a tartály alakját
- határozott térfogat

Amorf szilárd testek  $\sim$  megfagyott folyadékok

## 2b.-3b. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

Kölcsönhatási energia átlag  $\sim$  folyadékoké (kicsi)  
 Hosszú távú „rend”  $\sim$  kristályra jellemző  
 Deformálhatóság  
 Speciális alakú részecskék  $\sim$  korong, fonal

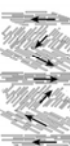
Megvalósuló rendezettségi formák



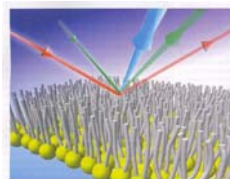
szmektikus



nematikus



koleszterikus



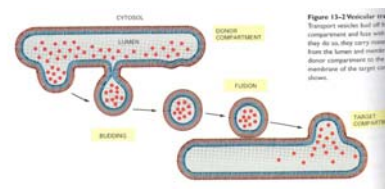
Kis kölcsönhatási energia  $\rightarrow$  a rendezettségi  
 formák **érzékenyek külső perturbációkra**

- hőmérséklet
- oldószer molekulái
- elektromos tér

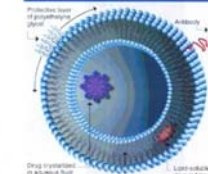
## 2b.-3b. Folyadékkristályok(Fk) – gyakorlati példák

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

Sejtmembrán: kettős lipid réteg



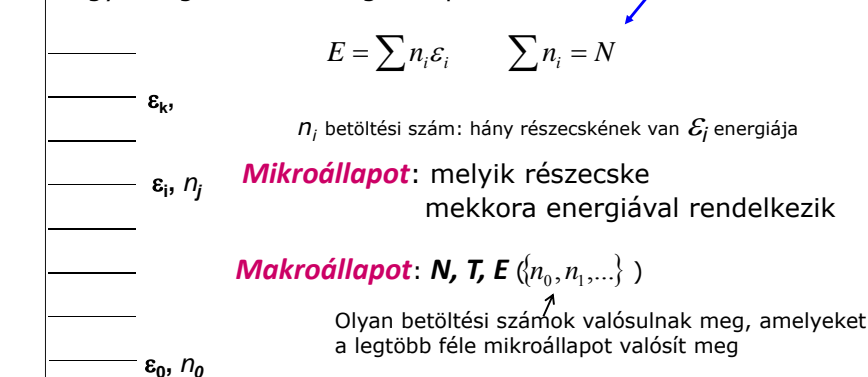
Liposzómák



## Makroállapot – mikroállapot

### Boltzmann eloszlás energetikai állapotok leírása

$N$  ( $\sim 10^{23}$ ) független, megkülönböztethető\* részecske termikus egyensúlyban  $T$  hőmérsékleten, izolált rendszerben egyedileg sokféle energiaállapotban lehet



\*megkülönböztethetők pl. térbeli helyük szerint

## Boltzmann eloszlás

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}$$

Annak valószínűsége, hogy adott  $\varepsilon_i$  energiájú állapotot a részecskék felvesznek

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad \text{állapotösszeg}$$

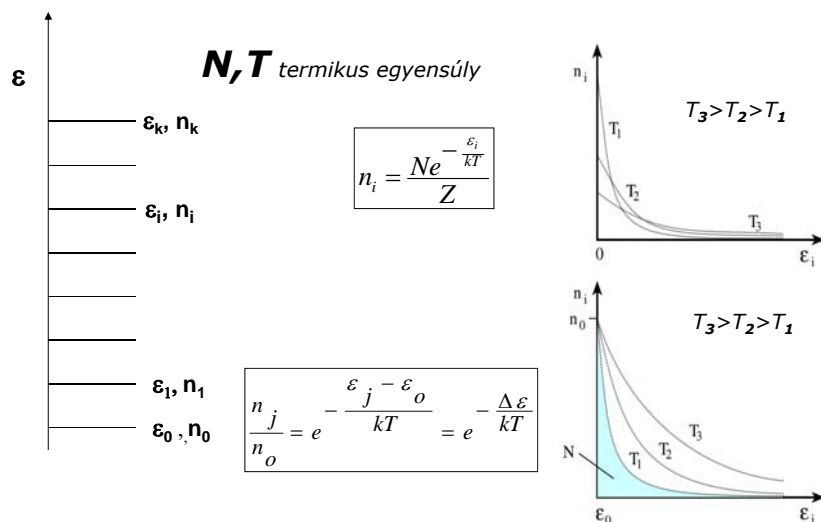
$$n_i = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}$$

$$\frac{n_k}{n_i} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$

Boltzmann faktor

Két energiaállapot relatív betöltöttsége

## Boltzmann eloszlás – összhangban a tapasztalattal



## Boltzmann eloszlás - példák

### 1. Kötések felszakadása B.-eloszlás miatt?

Mekkora kötési energia mellett van jelentős felszakadás szobahőmérsékleten? ( $kT = 0.025 \text{ eV}$ )

**Mekkora kötési energia mellett lenne 1%?**

$$\frac{n_{\text{felsz}}}{n_{\text{ép}}} = 0.01 = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{0.025 \text{ eV}}} \rightarrow \Delta \varepsilon = 0.12 \text{ eV}$$

→ másodlagos kötések: H-hidak?

$$\frac{n_{\text{felsz}}}{n_{\text{ép}}} \approx \frac{n_{\text{felsz}}}{N} \quad \text{reális érték, ha } \Delta \varepsilon \text{ nem nagyságrendekkel nagyobb mint } kT$$

pl. DNS – 40 000 bázispár → **400 H-hid felszakadt állapotban!**  
Időbeli átlag, helye nem meghatározott!

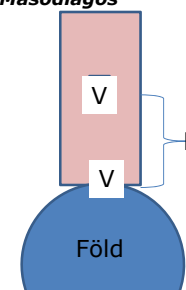
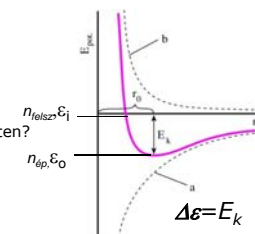
A DNS-fehérje kölcsönhatásokhoz felszakadásokra van szükség! Másodlagos kötések fontos szerepe: **biológiai jelentőség!**

### 2. Barometrikus magasságformula (tankönyv)

$$\frac{n(h)}{n(0)} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{(mgh + \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle) - (mg0 + \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle)}{kT}} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Termikus egyensúly?  $T = \text{állandó}$ ? Közelítés!

Gáz molekulák sűrűsége különböző magasságokban

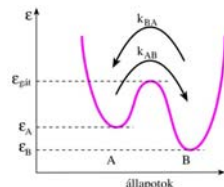


## Boltzmann eloszlás - példák

### 3. Kémiai reakciók aktiválása hőmérséklettel

$$K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{kT}} \quad K \text{ egyensúlyi állandó}$$

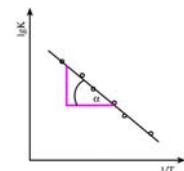
$$K = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} \quad k_{AB}, k_{BA} \text{ reakciósebességek (ezek is arányosak a megfelelő Boltzmann faktorial)}$$



Mérési adatok a hőmérséklet függvényében →  
→ **Arrhenius-féle ábrázolás** → aktivációs energia

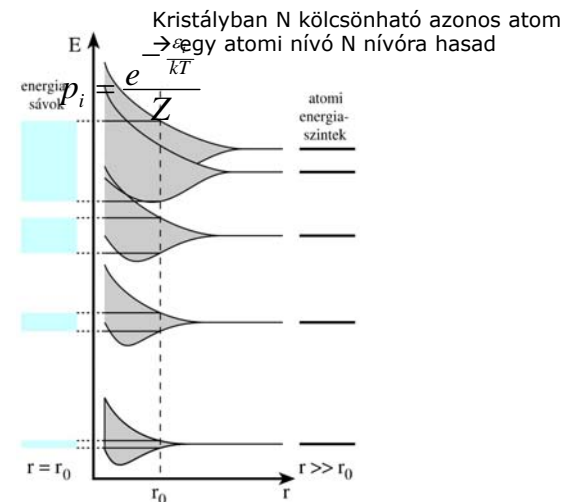
Aktiválási energia ↔ görbe meredeksége

$$\log K = \log e \times \frac{-(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{k} \times \frac{1}{T}$$

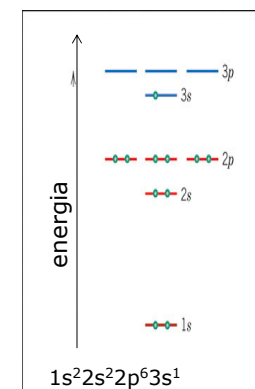


$k_{AB}, k_{BA}$  adatok ugyanígy kiértékelhetők →  $(\varepsilon_{gát} - \varepsilon_A), (\varepsilon_{gát} - \varepsilon_B)$  aktiválási energiák

## A részecskék kölcsönhatása kiszélesíti az atomi energiaszinteket

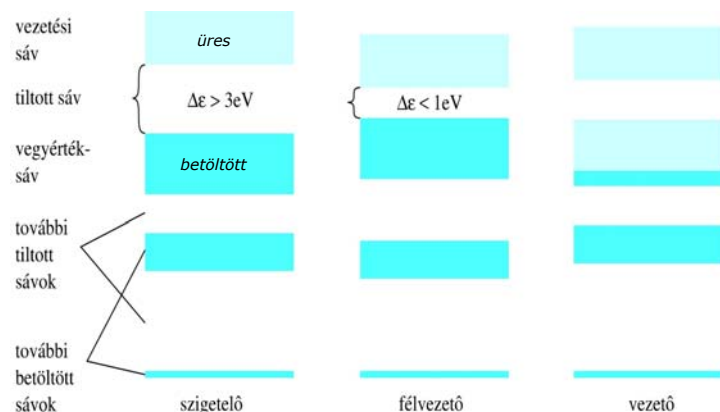


$^{11}\text{Na}$  atom



A felhasadás legjobban a külső nívókat érinti

## Energia-sávok → elektromos tulajdonságok → optikai tulajdonságok



$\Delta \varepsilon$   
Gyémánt 5.4 eV

$\Delta \varepsilon$  (300K)  
Si 1.11 eV  
Ge 0.66 eV

## Félvezetők elektromos tulajdonságai

### 1. Tiszta félvezetők

- elektron termikus gerjesztése a vezetési sávba lehetséges  
→ 2-féle töltéshordozó:

**n-típusú** (elektron)

**p-típusú** (elektron-hiány „lyuk”)

$\Delta \varepsilon \sim 1 \text{ eV}$



- a vezetőképesség nő a hőmérséklettel:

$$\sigma = konst * e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{2kT}}$$

ez a viselkedés a félvezető  
jelleg bizonyítéka

→ az elektromos töltéshordozókat termikus aktiválás hozza létre

(jó vezetők vezetőképessége a hőmérséklet emelésével csökken)

## Félvezetők elektromos tulajdonságai

### 1. Tiszta félvezetők

### 2. Szennyezéses félvezetők

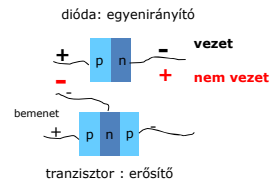
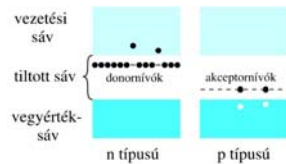
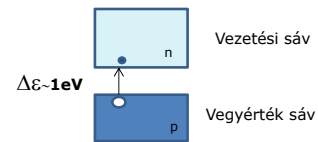
-4-vegyértékű atomok (Si v. Ge) félvezető kristály-  
rácsában izoláltan 3 v. 5-vegyértékű adalék →

→ új, a szennyező atomon lokalizált elektron-állapot

a tiltott sávban → effektív  $\Delta\varepsilon$  lecsökken (0.01-0.05eV)

→ n vagy p-típusú

töltéshordozók száma megnő



**Elektronikai alapáramkörök – egyenirányítók, erősítők –  
igen kis méretben → Mikroelektronika**

Köszönöm a figyelmet!