

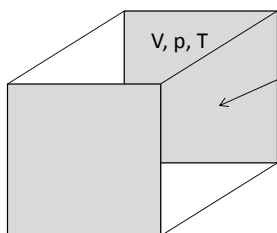
Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Fidy Judit
egyetemi tanár
2013 november 7

részecske: - atom, atomcsoport
- molekula
- makromolekula

sok: 6×10^{23}

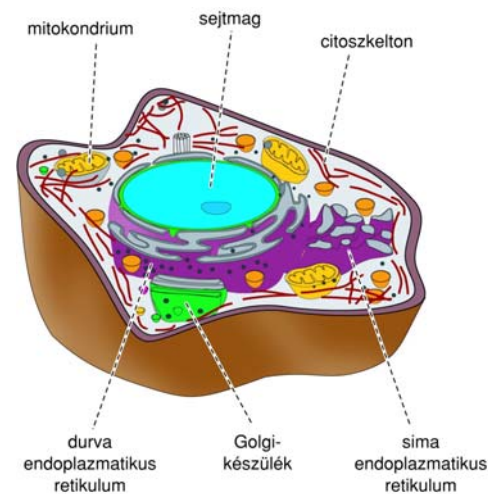
Egyszerű példa



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

Mit „csinálnak”?

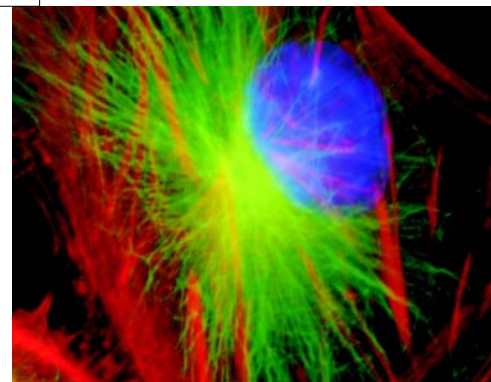
Sok részecske kölcsönhatásban



**Rendező elv -
a részecskék szintjén
- a funkció szintjén?**

Kék: sejtmag

Piros: aktin filamentum

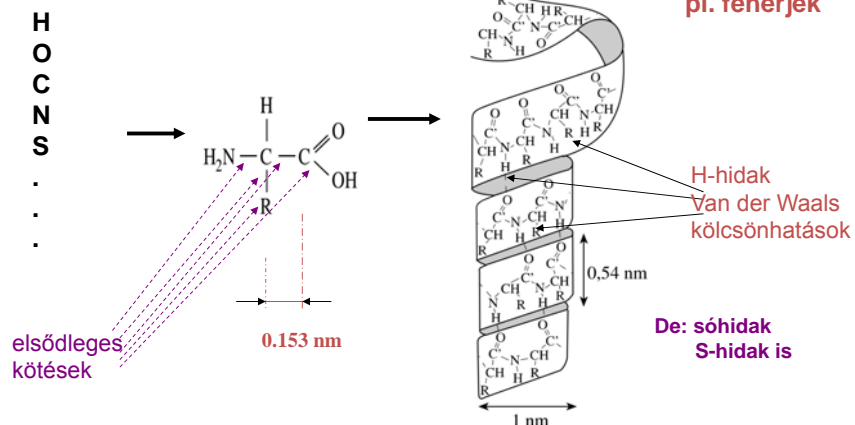


Zöld: mikrotubulusok

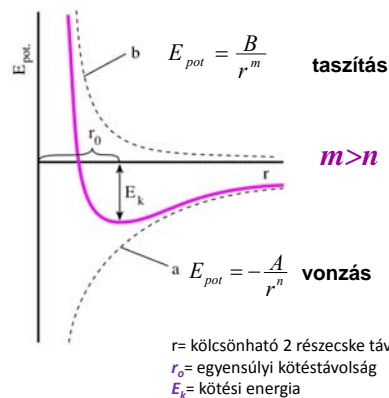
Atomok

Molekulák

Makromolekulák:
pl. fehérjék

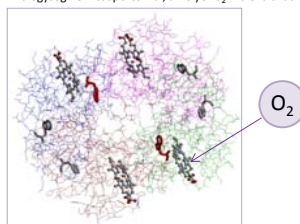


A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötések alapján



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

Hemoglobin molekula:
4 alegység hem csoportokkal, amelyek O_2 molekulákat kötnek



Kérdés: ha minden kötéstávolság állandóan = r_0 , akkor hogyan jut el az oxigén a hem csoporthoz?

Mit „csinálnak” az alkotó atomok, atomcsoportok? Mozdulatlanul „ülnek” az energiaminimumnak megfelelő helyeken?

Biológiai szerkezeteket meghatározó kötések energiái

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

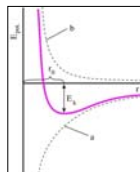
**0.1 – 1 (víz: 0.2 eV)
~ 0.1**

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

**~ 0.1-0.2
~ 0.02
~ 0.01
~ 0.02**

Példa a vonzó kölcsönhatások függvényformáira

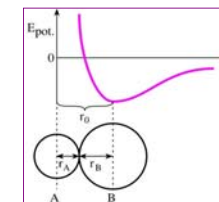
Az elektrosztatikus kölcsönhatások potenciális energiájának távolság-függése, és kötési energiája



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 ⁺
C	6	0,170	0,077	0,029	C ⁺
N	7	0,155	0,075	0,025	N ⁺
O	8	0,152	0,073	0,140	O ²⁻
F	9	0,147	0,071	0,117	F ⁻
P	15	0,180	0,106	0,058	P ³⁺
S	16	0,180	0,102	0,184	S ²⁻

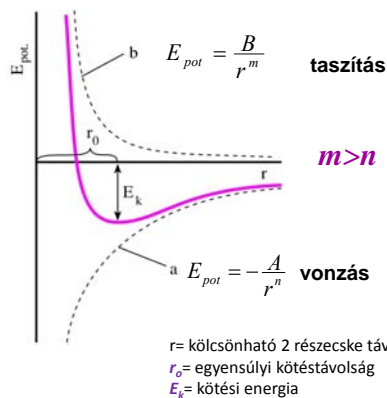


Atomi rádiuszok értelmezése:

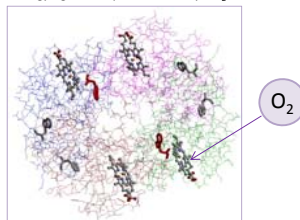
$$r_0 = r_A + r_B$$

Gyengébb kölcsönhatás \longleftrightarrow nagyobb kötéstávolság

A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul



Hemoglobin molekula:
4 alegység hem csoportokkal, amelyek O₂ molekulákat kötnek

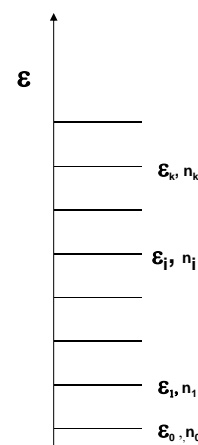


Kérdés: ha minden kötéstávolság állandóan = r_0 , akkor hogyan jut el az oxigén a hem csoporthoz?

Mit „csinálnak” az alkotó atomok, atomcsoportok?
Mozdulatlanul „ülnek” az energiaminimumnak megfelelő helyeken?

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

Boltzmann eloszlás



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

ϵ_j egy részecske lehetséges energiája
 n_j az ϵ_j energiával bíró részecskék száma

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

A Boltzmann eloszlás függvényformája

$$\frac{n_k}{n_j} = e^{-\frac{\epsilon_k - \epsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$$

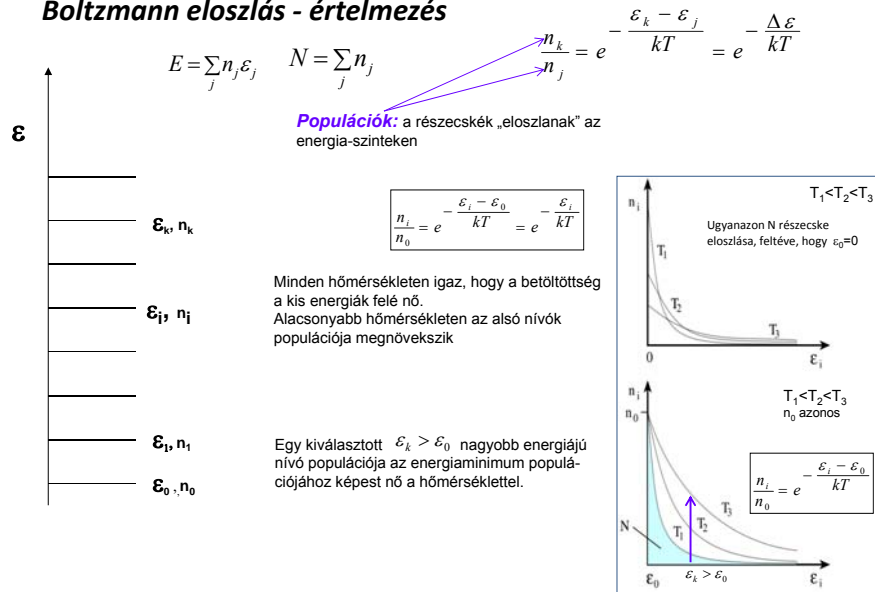
Boltzmann faktor

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



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906, osztrák fizikus

Boltzmann eloszlás - értelmezés



Boltzmann eloszlás - példák

1. Rendezett szerkezetek (makromolekuláris komplexek) kötése

Minden kötésre az egyensúlyi távolság és energia-minimum jellemző?

Lehetnek-e termikus okokból felszakadt kötések $T=310\text{ K}$ -en?

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

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

$$kT \sim 0.027\text{ eV}$$

$$T=310\text{ K,}$$

$$k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ Boltzmann állandó}$$

$$kT \longleftrightarrow E_{\text{kötési}}$$

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

- Elsődleges kötések: ionos, kovalens (fémek)
- Másodlagos kötések:
 - H – kötés
 - hidrofób kölcsönh.
 - dipól kölcsönhatások
 - van der Waals (diszperziós)

$E_{\text{kötési}} \text{ (eV)}$	$e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$	$n_{\text{felszakadt}}$
2 – 6	~ 0	nincs
~ 0.2		
~ 0.1		
0.01 – 0.1		
0.02	~ 0.5	sok

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

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

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

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

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

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

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

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

↑
idő-átlag!

A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak \rightarrow
 \rightarrow flexibilitás komplexképzésnél
 \rightarrow lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra

2. Anyagcsaládok rendezettségi foka

2.1. Gáz-állapot (ideális gáz)

alkalmazható a Boltzmann eloszlás

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

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

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

$$pV = NkT$$

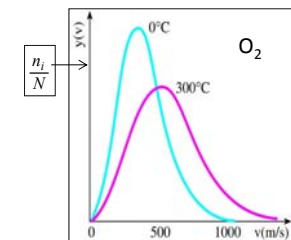
Termikus egyensúly

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

**Maxwell-Boltzmann-féle
sebességeloszlás**

Gáz-állapot (ideális gáz)

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

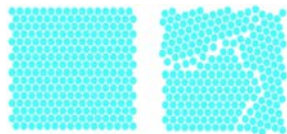


2.2. Szilárd testek – kristályos (amorf szerkezetet nem tárgyaljuk)

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

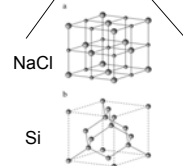
Ideális: „egykristály”

mikrokristályos



Kristály-állapot tulajdonságai:

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

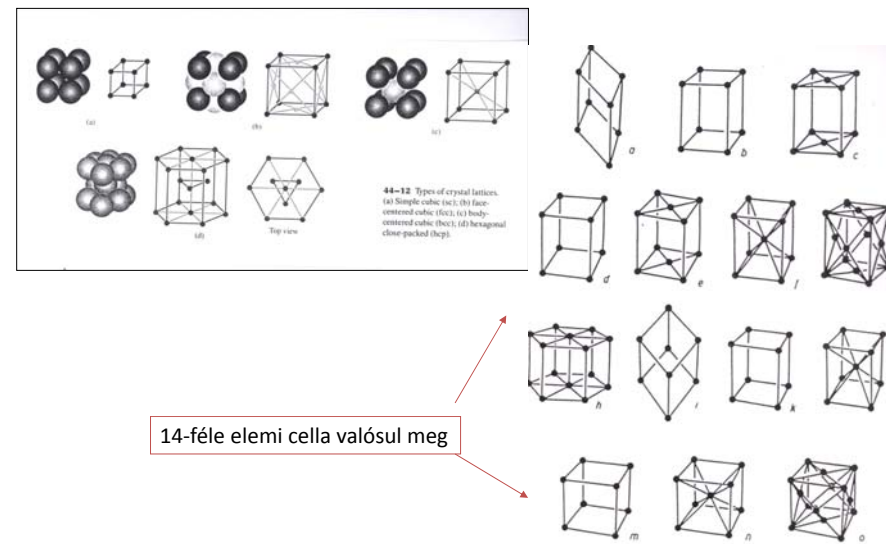


Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:

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

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok

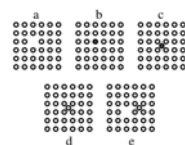


2.2. Szilárd testek – kristályos (amorf szerkezetet nem tárgyaljuk)

Folyt.

Boltzmann eloszlás szerepe:

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



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

- pont hibák diffúziójával vonalmenti vagy felületi hibák (szemcsehatár)

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja
 → **szilárd test fizika** tudományág

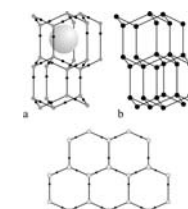
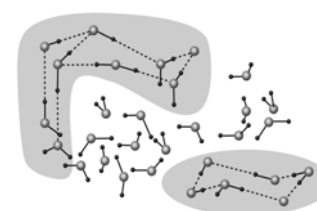
2.3. Folyadékok

Részecskék: molekulák

Kölcsönhatás :gyengébb mint a kristályokban $E_k \sim$ másodlagos kötések

rendezett és rendezetlen tartományok → átlagos E_k kicsi → **sok felszakadt kötés**

Víz molekulák folyadékokban és kristályos állapotban



Hosszú távú rend

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

Folyadék-állapot tulajdonságai:
 -izotrópia
 -deformálhatóság
 -felveszi a tartály alakját
 -határozott térfogat

Amorf szilárd testek \sim megfagyott folyadékok

2.2b.-2.3b. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

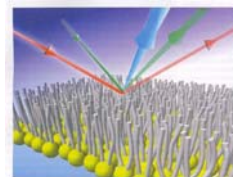
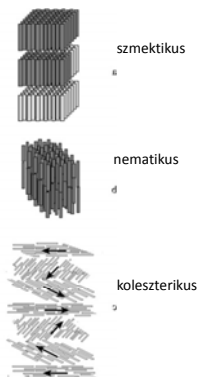
Kölcsönhatási energia átlag ~ folyadékoké (kicsi)

Hosszú távú „rend” ~ kristályra jellemző

Deformálhatóság

Speciális alakú részecskék ~ korong, fonal

Megvalósuló rendezettségi formák



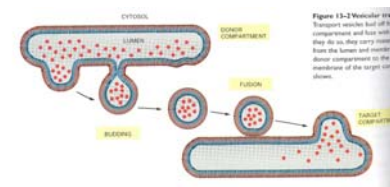
Kis kölcsönhatási energia → a rendezettségi formák **érzékenyek külső perturbációkra**

-hőmérséklet
-oldószer molekulái
-elektromos tér

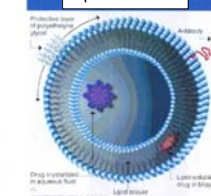
Folyadékkristályok(Fk) – gyakorlati példák

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

Sejtmembrán: kettős lipid réteg

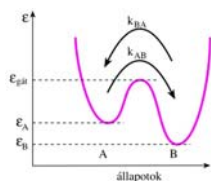


Liposzómák



Más jellegű példák a Boltzmann eloszlásra

3. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől



Reakció: $A \leftrightarrow B$

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

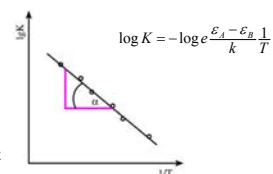
$$k_{AB} = \text{const} \times e^{-\frac{E_{\text{barrier}} - E_A}{kT}}$$

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

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

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

Arrhenius féle ábrázolás



4. Barometrikus magasságformula

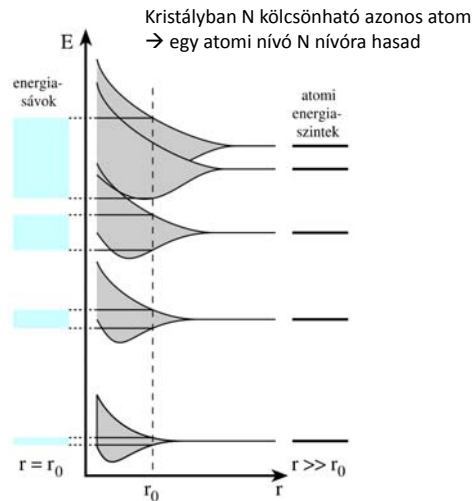
A levegő sűrűsége az atmoszférában a tengerszinttől mért magassággal (h) csökken:

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

m a levegő részecskéinek átlagos tömege
g gravitációs gyorsulás

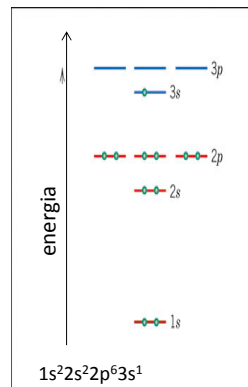
Rendezett rendszerekben (kristályokban) a részecskék közötti kölcsönhatás megváltoztatja az **elektron-állapotokat**

A részecskék kölcsönhatása kiszélesíti az atomi energiaszinteket



A felhasadás legjobban a külső nívókat érinti

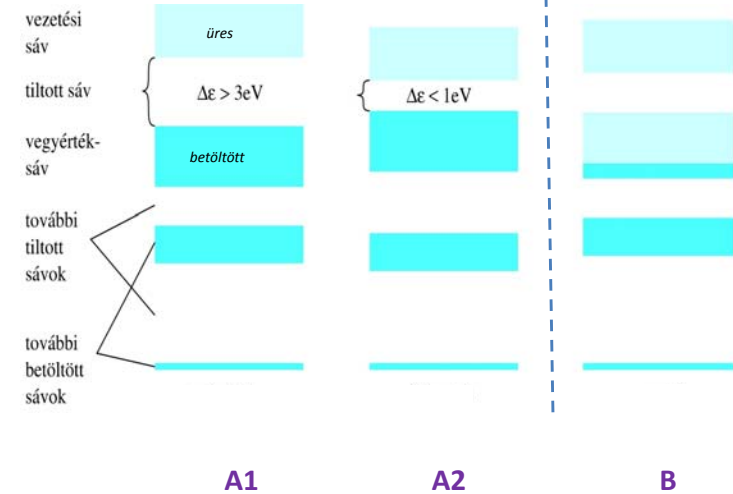
¹¹Na atom



Energia-sávok tulajdonságai és a Boltzmann eloszlás

→ elektromos tulajdonságok

→ optikai tulajdonságok



„A” csoport

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

$$\frac{n_{\text{vezetési}}}{n_{\text{vegyérték}}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$$

Tiltott sáv szélessége
 $kT = 0.023 \text{ eV}$

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
(UV és IR gerjesztés lehetséges)

A2 család

$$\Delta \epsilon \leq 1 \text{ eV}$$

$$\Delta \epsilon > kT$$

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

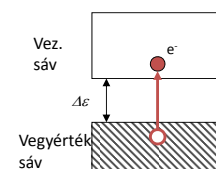
$$n_{\text{vegyérték}} \approx 6 \cdot 10^{23} \Rightarrow n_{\text{vezetési}} \approx 4 \cdot 10^8 / \text{cm}^3$$

Si	1.1
Ge	0.75

Tiszta félvezetők

- vezetőképesség nő a hőmérséklettel
- VIS fotonokkal gerjeszthetők → átlátszatlanok

A termikusan gerjesztett elektronok száma reális mennyiség, elegendő a vezetéshez



n – típusú vezetés
(elektron vezetés)

p – típusú vezetés
(elektron-lyuk vezetés)

$$\sigma \approx e^{-\frac{\Delta \epsilon}{2kT}}$$

A2 család

Tiszta félvezetők

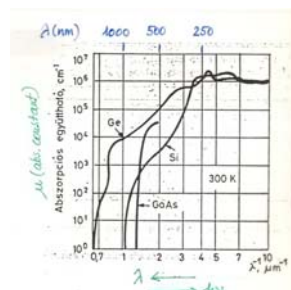
Fontos gyakorlati alkalmazások

- Termorezisztor – **hőmérséklet-mérés**
- Fény elnyeléssel vezetés indukálható
- **Fotodetektorok** - **UV fény**

$$hf_{VIS} > \Delta\varepsilon$$

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

Gyengén függ T-től



B csoport anyagai

Jó vezetők

VIS tartományban átlátszalának

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

	Cu	Si	T=293 K
n(töltéshordozó)/m³	9x10 ²⁸	1x10 ¹⁶	
Fajl.ellenállás (Ohm·cm)	2x10 ⁻⁸	3x10 ³	

A részlegesen betöltött vezetési sáv lehetővé teszi - az elektromos energia-felvételt - a VIS fotonok elnyelését

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

A fajl.vezetőképesség csökken a hőmérséklettel
↓
félvezetők

A2** család

Szennyezés/adalékolt félvezetők

Szennyezés: tiszta félvezető kristályrácsába igen kis mennyiségben egy másik komponenst ültetnek be

$$\frac{n_{félv.}}{n_{szennyez.}} \approx 10^6$$

→ Az adalék atom izolált a hordozó kristályrácsban

Két kombináció

-4 vegyértékű hordozó – 5 vegyértékű szennyező → **n-típusú szenny.félvezető**

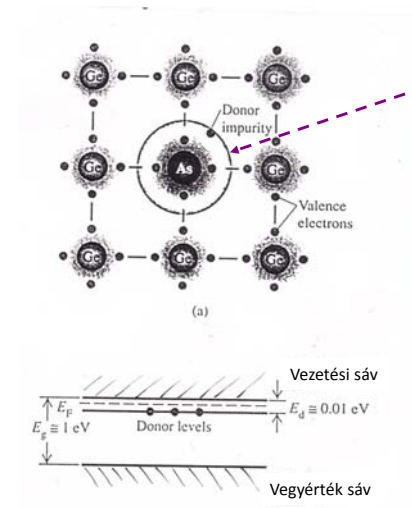
-4-vegyértékű hordozó - 3-vegyértékű szennyező → **p-típusú szenny.félvezető**

hordozók: Ge, Si

adalék: - 5-vegyértékű : P, As, Bi

- 3-vegyértékű : B, Al, Ga, In

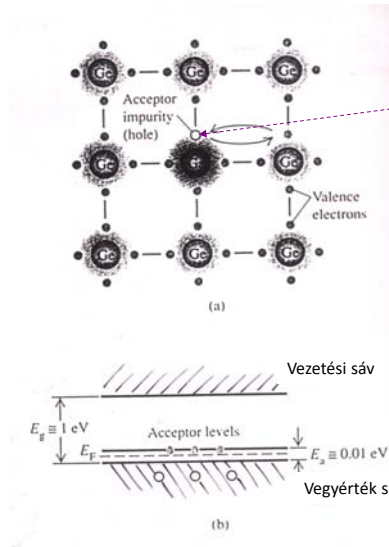
„Doping” 4 vegyértékű Ge kristály, 5 vegyértékű As-nel



A gyengén kötött többlet-elektron könnyen ionizálható
→ **n-típusú vezetés**

Donor nívó lokalizált a szennyezőn

„Doping” 4 vegyértékű Ge kristály, 3 vegyértékű Ga-al



Egy elektron hiány van a Ga-atomoknál,
Ez a kötés könnyen befogad Ge-elektronokat
→ *p-típusú vezetés*

Akceptor nívó – csak a szennyezőn lokalizálva,
elektron-lyukak diffundálnak a Ge-rácsban

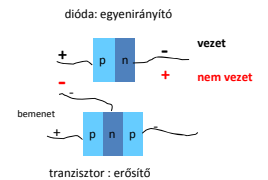
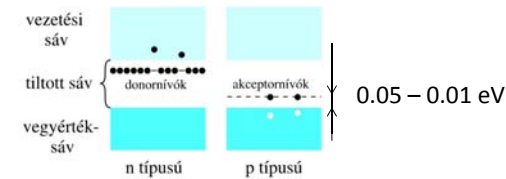
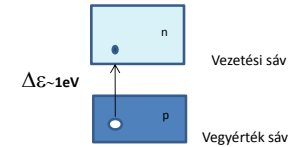
Szennyezéses félvezetők gyakorlati alkalmazásai

-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 $\Delta\epsilon$ lecsökken (0.01-0.05eV) – vezetés könnyen regulálható*

→ *n vagy p-típusú töltéshordozók száma megnő*

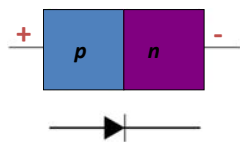


*Elektronikai alapáramkörök – egyenirányítók, erősítők –
igen kis méretben → Mikroelektronika*

Egy szebb dia de sajnos angolul

n - and p – type of doped semiconductors are combined to construct two
basic units of electronics: *diode* and *transistor*

forward biased

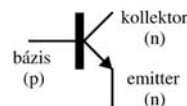
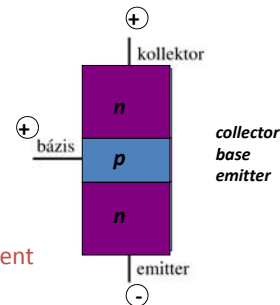


diode:

- rectifier
- light source under voltage
- transducer of light into voltage

transistor:

- electric current amplifier
- digital unit of computers



Vége

