

## Anyagcsaládok szerkezete

### A szerkezeti rend hatása az elektronállapotokra

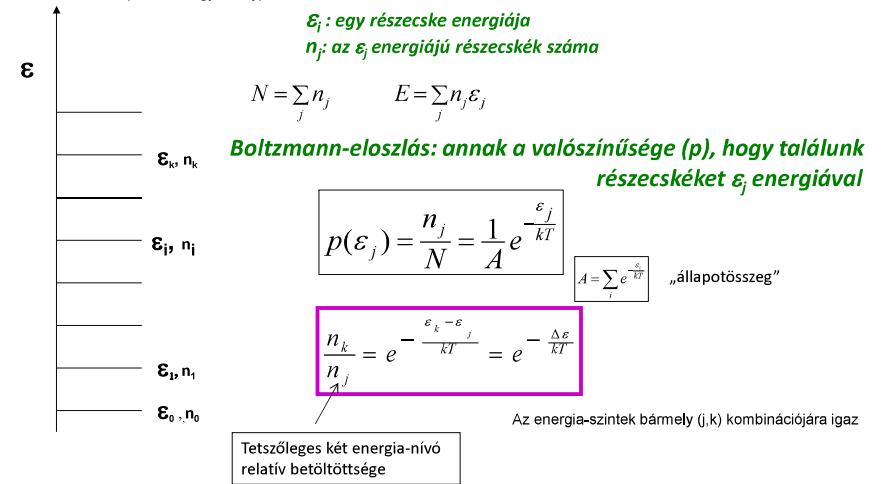
Prof. Fidy Judit  
2018 október 18

### Gyakorlati példák a Boltzmann eloszlásra - emlékeztető

1. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől
2. Barometrikus magasságformula
3. Fémek termikus emissziója
4. Nernst egyenlet
5. Boltzmann eloszlás szerepe az anyagcsaládok szerkezetében folyt. köv.

### A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény - emlékeztető

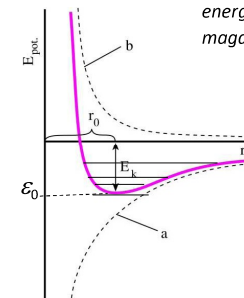
**Modell:** N megkülönböztethető, független részecske, környezetével termikus egyensúlyban, nem zero abszolút hőmérsékleten, egy erőterben. A rendszer teljes energiája (helyzeti és mozgási) E állandó (termikus egyensúly).



Tankönyv : 52 - 57

### Boltzmann eloszlás és a rendezettség - emlékeztető

Boltzmann eloszlás → nem mindegyik kölcsönható részecske-pár van az energiaminimum állapotában („kötésben”), hanem eloszanak a magasabb energiaállapotokon is → **lehetnek felszakadt kötések**



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

Számuk becslése:

$$\varepsilon_0 = -E_{\text{kötési}}$$

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

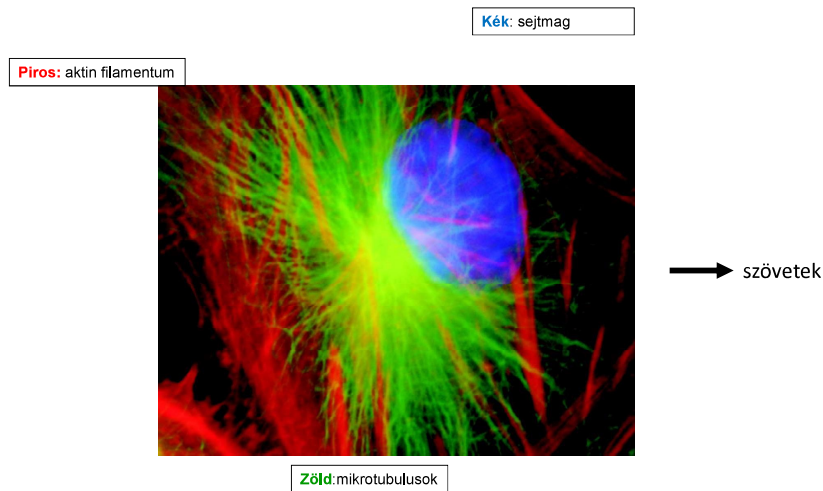
A felszakadt kötések száma a kötési energia  $kT$ -hez viszonyított nagyságától függ

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

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

pl.  $T = 310 \text{ K}$ , testhőmérséklet  
 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$  Boltzmann állandó

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



Élő anyag: kötések sokfélesége határozza meg a szerkezetet

**Felszakadhatnak-e a molekulaszervezeteket stabilizáló kötések – elsődleges kötések - testhőmérsékleten?**

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

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

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

$$\frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}}$$

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

például  $E_{\text{kötési}} = 2.7 \text{ eV} \rightarrow$

$\frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}} = e^{-100} = 3.72 \cdot 10^{-44}$

↑  
valószínűség

Igen kis szám = 0

**Az elsődleges kötések termikus fluktuáció miatt nem szakadnak fel → molekulák atomi szerkezete stabil!**

**Felszakadhatnak-e a makromolekula-szerkezeteket stabilizáló – másodlagos - kötések testhőmérsékleten?**

Pl. vannak-e felszakadt H-kötések a T7 bakteriofág dsDNS-ében  $T=310\text{K}$  –en?

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

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

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

$$\frac{n_f}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{0.2}{0.027}} = 0.00061 \cong \frac{n_f}{N}$$

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

$n_{\text{felszakadt}} \sim 60/\text{DNS}$

↑

idő-átlag!

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

**5. Boltzmann eloszlás szerepe az anyagcsaládok szerkezetében.**

**A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak →**  
 → **flexibilitás komplexképzésnél**  
 → **lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra**

→ **molekula-komplexek, makromolekulák szerkezeti dinamikája**  
 → **anyagcsaládok szerkezetében szerepet kap a kötések felszakadása**

## Az anyagcsaládok szerkezeti jellemzői – a Boltzmann eloszlás szerepe

### Gázok - Ideális gáz – előző előadás

#### Ideális gáz-állapot jellemzése

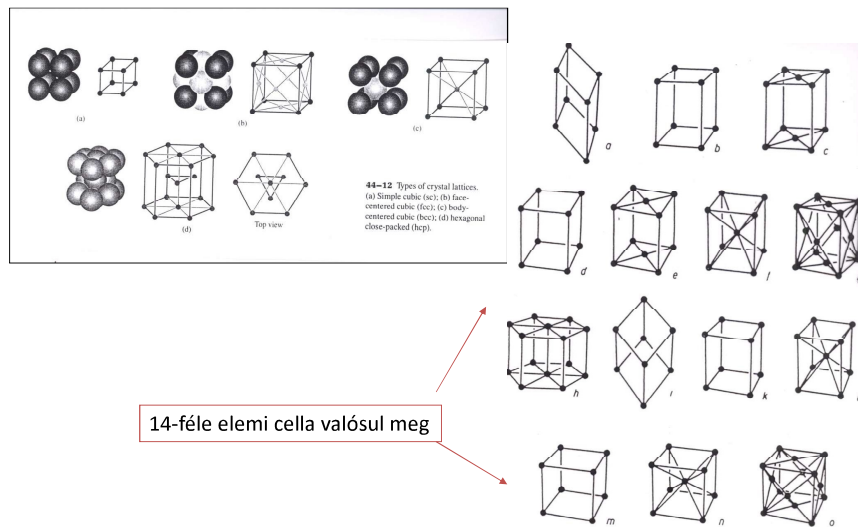
- nincs kölcsönhatás  $E_k=0 \rightarrow$  szerkezete rendezetlen
- Pontszerűek
- csak kinetikus energia : ütközések az edény falával
- részecskék azonosak
- izotróp: tulajdonságai függetlenek a mérés irányától
- deformálható
- térfogatát a tartály határozza meg

Termodinamika:  $\rightarrow$  kinetikus gázelmélet  
 $\rightarrow$  nyomás értelmezése  
 $\rightarrow$  állapotegyenlet

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

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$pV = NkT$$



## Az anyagcsaládok szerkezeti jellemzői – a Boltzmann eloszlás szerepe

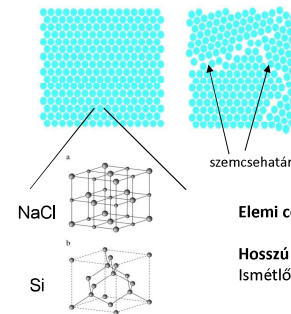
### Kristályos szilárd testek – kristályos: ideális rendezett

(amorf szerkezetet nem tárgyaljuk – nagy belső sűrűlódású folyadékok)

Részecskék: - **atomok/ionok** - **elsődleges kötések**  $\rightarrow$  **rendezett szerkezet** :  
 (- **molekulák** – másodlagos kötések is – rendezettség csökken)

Ideális: „egykristály”

Mikrokristályos: a rend orientációban eltér a „szemcsék”-ben



Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:

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

#### Kristály-állapot tulajdonságai:

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

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok

Boltzmann eloszlás világgépe....

### Boltzmann eloszlás szerepe kristályokban:

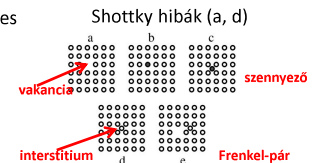
- tökéletes rendezettség csak  $T=0$  hőmérsékleten lehetséges
- kristályhibák

- pont hibák : rácspont hiány (vakancia)  
 rácspont többlet (interstitium)

$$n_{\text{Frenkel-pár}} \approx \sqrt{N N^*} e^{-\frac{\Delta G_F}{2kT}}$$

Rácspontok közötti helyek száma

- pont hibák diffúziójával vonal-menti vagy felületi hibák ( szemcsehatár) az anyagszerkezet „öregedése” : kristályhibák lassú diffúziója



### Pl. rideg törés szemcsehatárokon

Eltört vonatsín



Vörösiszap-tartály fala

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja

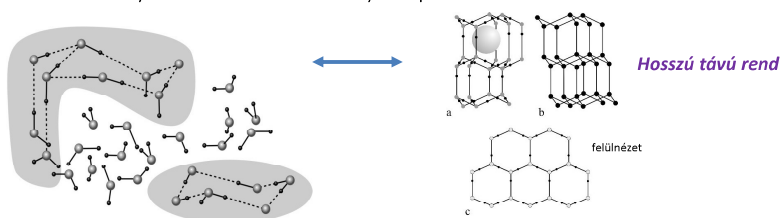
$\rightarrow$  **szilárd test fizika** tudományág

## Folyadékok – részleges és időleges rendezettség

Részecskék: molekulák

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

Víz molekulák folyadékban és kristályos állapotban



**Időlegesen** kialakuló és megszűnő rendezett tartományok  $\sim$  5-10 molekula – és rendezetlen tartományok

**rövid távú rend**

### Folyadék-állapot tulajdonságai:

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

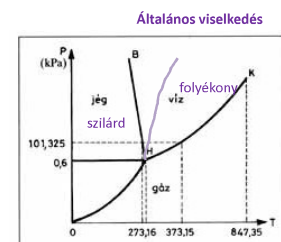
## Fázisátalakulások és a Boltzmann eloszlás

## Fázisátalakulások és a Boltzmann eloszlás

**Fázis:** az anyag térfogatelemei fizikai (szerkezeti) és kémiai tulajdonságokban megegyeznek  
Az anyagcsaládok : az anyag fázisai

**Elsőrendű fázisátalakulás:** - hőcserével jár: átlagos kötési energia változik  
felszakadt kötések/hibahelyek száma ( $n_f$ ) változik  
- intenzív paraméter folytonosan az extenzív ugrásszerűen változik  
(Másodrendű fázisátalakulás: nem jár hőcserével, a paraméterek folytonosan változnak)

A víz fázisdiagramja



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

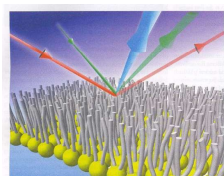
$T$  nő  $\rightarrow n_f$  nő  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  kritikus érték:  
rendezettségi  
forma átalakul

**Folyadékkristályok – mezomorf anyagok : rendezettség hasonlít a kristályokra és a folyadékokra is**

### Mezomorf-állapot tulajdonságai:

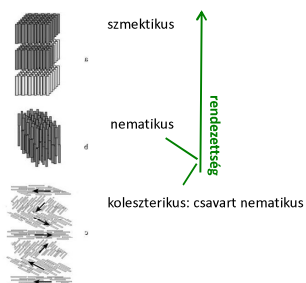
- anizotrópia
- deformálhatóság
- speciális alakú (fonál, rúd, korong) molekulákból
- viszonylag merev molekulaszervezet
- amfifil vagy polarizálható molekulák
- hosszú távú rend másodlagos kötések alapján

transzlációs orientációs



**Rendezettségi formák fonalas molekulákból**

Statistikai jelleg



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

- hőmérséklet
- oldószer kémiai összetétele, koncentráció, pH, nyomás
- elektromos tér (poláros molekulák)

**termotróp**

**liotróp**

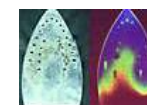
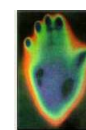
családok

## Folyadékkristályok – gyakorlati példák

### Termotróp példa

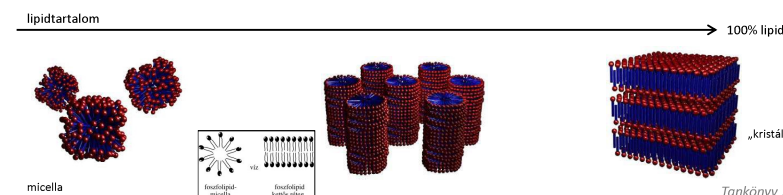
**Termo-optikai jelenség:** koleszterikus rendezettség esetén  $\rightarrow T \rightarrow$  koleszterikus rétegek távolsága  $\rightarrow$  reflexióban interferencia  $\rightarrow$  egy szín kioltása  $\rightarrow$  komplementer szín függ a T-től

### kontakt termográfia



### Liotróp példa

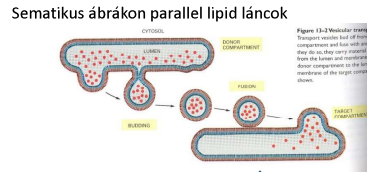
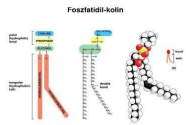
amfifil szálcukú molekulák (pl. foszfolipidek) az oldószertől és a koncentrációtól függő szerkezetű rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak – **biológiai membránok**



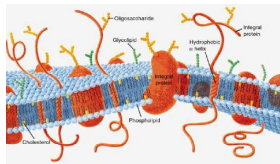
Tankönyv : 462. old.

**biológiai membránok** : amfifil foszfolipid molekulák liotróp rendszerei → sejtmembrán, vezikulák, subcelluláris kompartmentek határai

Szárazanyag-tartalom: 40-60%-a lipid (amfifil) → szerkezet alapvető meghatározása: kettős lipid réteg  
50-30% fehérje → biológiai funkció: jelátvitel – diffúzió a lipid fázisban  
szénhidrát

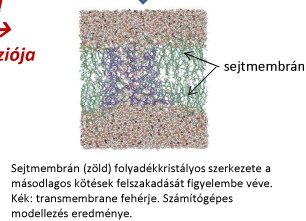


„Fluid mosaic” modell (Singer, Nicolson 1972):  
Membrán: 2D folyadék, fehérjék beépülése és mozgása



Azóta: a lipid fázis lokális összetétele és szerkezeti formái, dinamikája, görbülete, fehérje „crowding” kerültek előtérbe

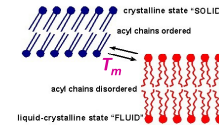
**Boltzmann eloszlás!**  
**Nagyfokú fluiditás →**  
**komponensek diffúziója**



## Folyadékkristályok – biológiai példák

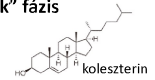
Lipid membránok: **termotrópia és liotrópia kombinációja**

Fázisátalakulás foszfolipid kettős rétegben



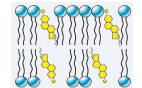
„kristályos” (nem funkcionális) – „gél” fázis  
↔ folyadék-kristályos (funkcionális) – „folyadék” fázis

Pl. elfagyott végtagok érzéketlensége  
 $T > T_m$

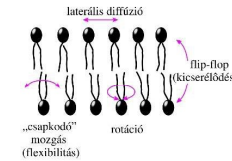


**Koleszterin a sejtmembránban**

-  $T < T_m$  rigiditás  
-  $T > T_m$  flexibilitás

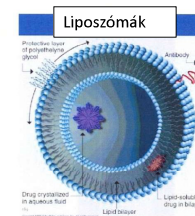


Funkcionális mozgások fluid fázisban



**Mesterséges foszfolipid membránok**

és orvosi alkalmazásai



Fontos modellrendszerek  
Gyógyszer-„targeting”  
eszközei

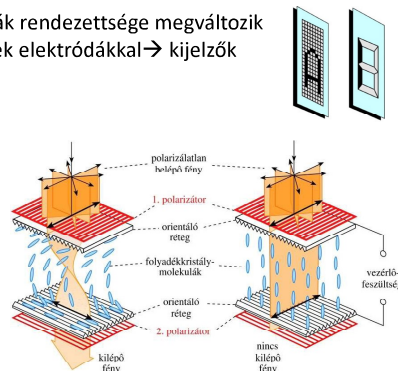
**Elektrooptikai jelenségek** – folyadékkristályok (Fk) gyakorlati alkalmazásai

elektromos tér hatására a poláros molekulák rendezettsége megváltozik  
- fényáteresztés megváltozik → Fk rétegek elektródákkal → kijelzők

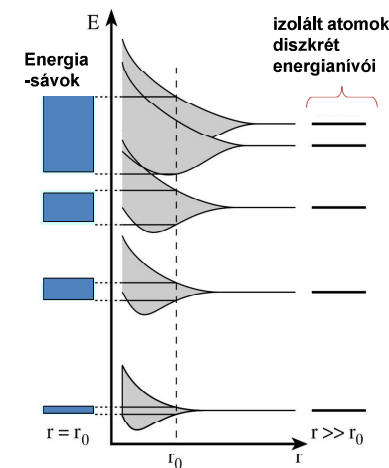
- lineárisan poláros fény iránya változik

LCD monitor egy képeleme:

néhány  $\mu\text{m}$  vastag koleszterikus kristály  
polarizálható molekulákból: a polarizációs  
irány elfordul



**A rendezett szerkezet hatása az elektron-állapotokra**  
**Kristályos szerkezetű anyagok**

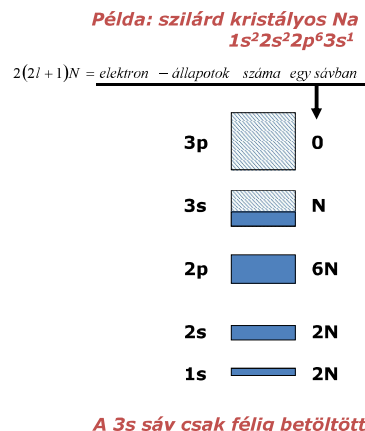
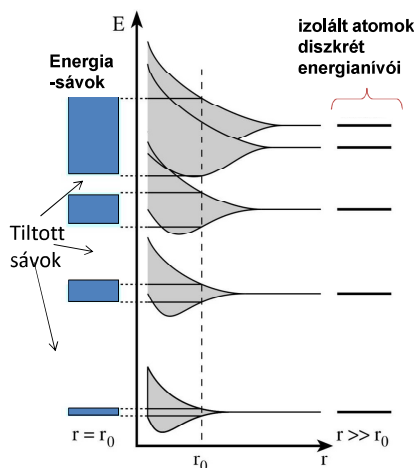


$N \sim 10^{23}$

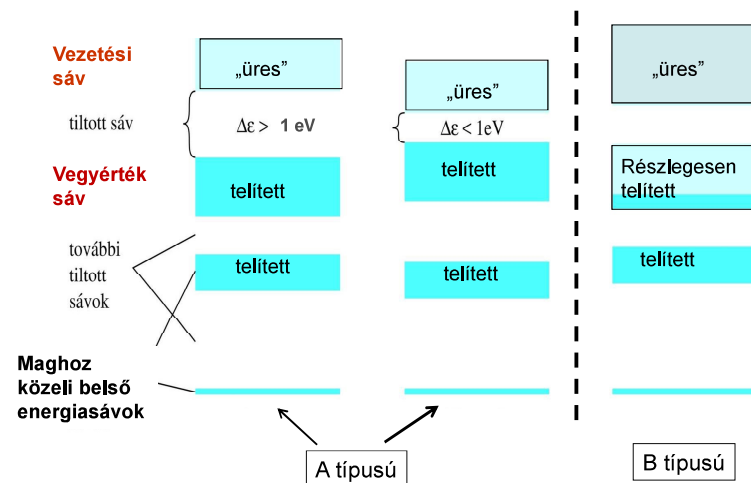
$N$  azonos atomból kristály →  
→ azonos energiaállapotú  
elektronok  $r_0$  távolságban

Pauli elv → külső elektronok  
energiája  $N$  új nívóra hasad →  
**diszkrét nívók helyett**  
**folytonos energiasávok**

Az atomok kölcsönhatása megváltoztatja az elektronok energiáit  
 Diszkrét energia nívók → folytonos energiájú sávok tiltott sávokkal elválasztva



A fizikai/kémiai tulajdonságok a legfelső telített és a legalsó üres sáv energetikai tulajdonságaitól függenek → **három jellegzetes anyagcsalád: A1 – A2 - B**



**A** - típusú anyagok: a vegyérték sáv telített



Tiltott sáv → „gap”



**Miért?**

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

$\Delta\epsilon = E_{\text{gap}}$  és  $kT$  viszonya dönti el, hogy lehetnek-e termikus okokból elektronok a vezetési sávban

$kT \sim 0.023 \text{ eV}$   $T=300 \text{ K}$ ,  
 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$  Boltzmann állandó

**A1 típusú anyagok :  $E_{\text{gap}}$  túl nagy  $kT$ -hez képest → szigetelők**

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

Pl. gyémánt  $E_{\text{gap}} = 5.4 \text{ eV}$

$$\frac{n_{\text{vezetési}}}{n_{\text{vegyérték}}} = e^{-\frac{5.4}{0.023}} = e^{-235} = 0 \quad \text{szobahőmérséklet}$$

- Nincs elektromos vezetés (elektromos letörés:  $\sim V/\text{kötés} \rightarrow 10^{10} \text{ V/m}$ )
- Nincs fényelnyelés a VIS tartományban:  $E_{\text{VISfoton}} < E_{\text{gap}} \rightarrow \text{VIS-ben átlátszóak}$
- lehetséges, hogy  $E_{\text{UVfoton}} \cong E_{\text{gap}} \rightarrow \text{UV-ben lehet, hogy nem átlátszóak}$
- IR elnyelés: egyensúlyi kötéstávolság körüli rezgések gerjesztése



**A2 típusú anyagok:  $E_{gap}$  nem túl nagy  $kT$ -hez képest  $\rightarrow$  termikusan legyőzhető (tisztá) félvezetők**

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

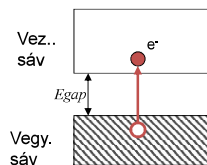
Si	1.1
Ge	0.75

$$\text{Pl. Ge} \quad \frac{n_{vez}}{n_{veg}} = e^{-\frac{0.75(Ge)}{0.023}} = e^{-33} = 7 \cdot 10^{-15}$$

$$n_{vegérték} \approx 6 \cdot 10^{23} \Rightarrow n_{vezetési} \approx 4 \cdot 10^8 \quad \text{jelentős szám}$$

$$\downarrow 1 \text{ M} \rightarrow 32 \text{ g } (\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3) \rightarrow 4 \cdot 10^8 \text{ e}^- / 6 \text{ cm}^3$$

A vezetési elektronok a vegyérték sávból termikus „gerjesztéssel” jönnek létre  $\rightarrow$  kétféle töltéshordozó



**n-típusú töltéshordozó** (vezetési elektron: negatív töltés)

**p – típusú töltéshordozó** (lyuk: elektron-hiány: pozitív töltés)

**B típusú anyagok  $\rightarrow$  jó vezetők : fémek**

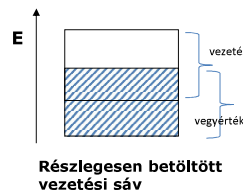
Pl. 1- és 2-vegyértékű fémek: Na, Mg, Cu..

	Cu	Si
$n(\text{töltés})/\text{m}^3$	$9 \times 10^{28}$	$1 \times 10^{16}$
fajlagos ellenállás $(1/\sigma)$ (Ohmxm)	$2 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^3$

Igen kis ellenállás  $\rightarrow$  nagy vezetőképesség

T=293 K

nincs tiltott sáv a vegyérték és a vezetési sáv között



Az elektronok energia-felvétele széles tartományban lehetséges a részlegesen betöltött vezetési sávon belül

**Tulajdonságok**

**Optikai:** Széles energiatartományú foton-abszorpció  $\rightarrow$  átlátszatlan

**Elektromos:** nagy vezetőképesség, elektronvezetés

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

A fajlagos vezetőképesség csökken a hőmérséklettel

**félvezetők!**

**(tisztá) félvezetők tulajdonságai**

**Elektromos tulajdonságok**

$$\sigma = konst. \cdot e^{-\frac{E_{gap}}{2kT}}$$

Gyengén függ T-től

Kétféle töltéshordozó keletkezése és rekombinációja együtt – keletkezési valószínűség arányos a B. faktoral.

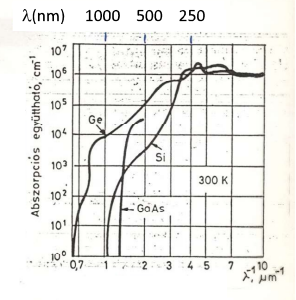
A fajlagos vezetőképesség ( $\sigma$ ) a hőmérséklet emelkedésével nő  $\rightarrow$  termorezisztorok  $\rightarrow$  hőmérséklet-mérés

**Optikai tulajdonságok**

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

Fényfoton elnyelődhet!  $\rightarrow$  gerjesztés a vezetési sávba

- VIS átlátszatlan
- Fényelnyelés elektromos vezetést indukál  $\rightarrow$  fotodetektorok



**Különleges család A2-n belül: Szennyezéses félvezetők**

„Szennyezés” (Doping) speciális technika: igen tiszta félvezető kristályban (host) igen kis mennyiségben egymástól távol, izoláltan elhelyezett idegen komponens

$$\frac{N_{host}}{N_{dopant}} \approx 10^6$$

$\rightarrow$  Izolált szennyezők (dopants)

Ötlet: megfelelően kiválasztott dopant csökkenti az  $E_{gap}$ -t, így a termikusan létrehozott töltések száma megnövekszik

**Kétféle host – dopant kombinációt realizáltak**

- 4-vegyértékű gazda-rácsban 5-vegyértékű dopant
- 4-vegyértékű gazda-rácsban 3-vegyértékű dopant

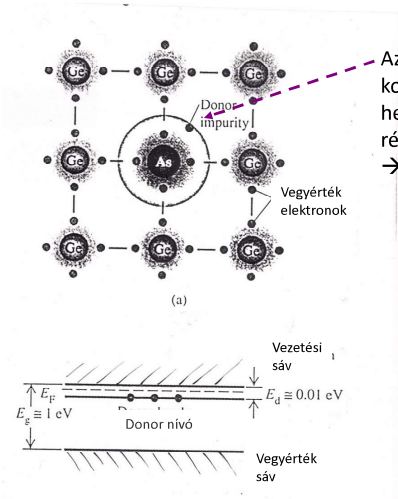
**n-típusú félvezető**

**p-típusú félvezető**

**Host (gazdarács): Ge, Si**

**Dopant:** 5-vegyértékű : P, As, Bi  
3-vegyértékű : B, Al, Ga, In

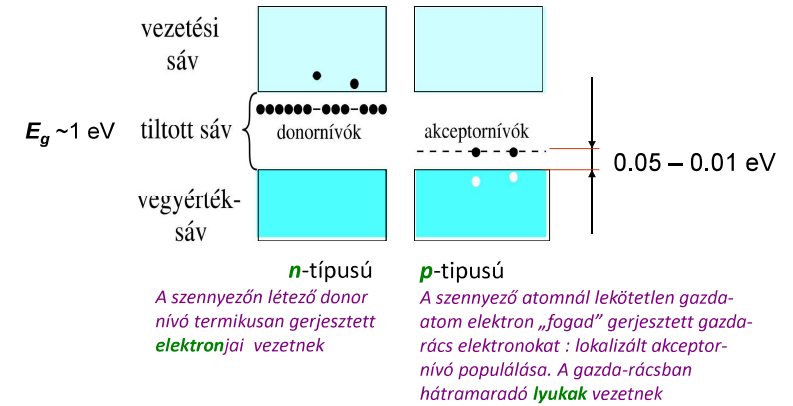
#### Pl. 4-vegyértékű Ge kristályrács szennyezve 5-vegyértékű As atomokkal



Az ötödik As-elektron nem tud részt venni kovalens kötésben  $\rightarrow$  gyengén kötött a szennyezés helyén  $\rightarrow$  kis energiával kiszabadulhat és részt vehet a vezetésben: „donor” állapot  $\rightarrow$   **$n$ -típusú vezetés**

A donor nívók csak a szennyezőkön léteznek, nem tudnak delokalizálódni. Ha gerjesztődnek ezek az elektronok, akkor a hátramaradt „lyukak” szintén lokalizáltak, nem vesznek részt a vezetésben.

#### Összefoglalás: $n$ - és $p$ -típusú szennyezéses félvezetők

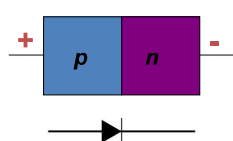


A félvezetők vezető töltéshordozóinak számát a Boltzmann eloszlás szabályozza

#### Az áramkörök alapelemei: dióda és tranzisztor

előállíthatók  $n$ - és  $p$ - típusú szennyezéses félvezetőkből

„nyitó” irányú kapcsolás: vezetés

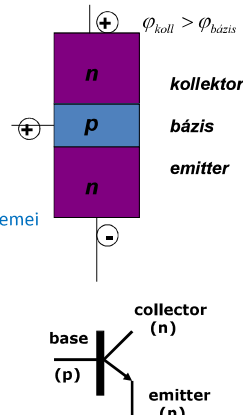


#### Dióda:

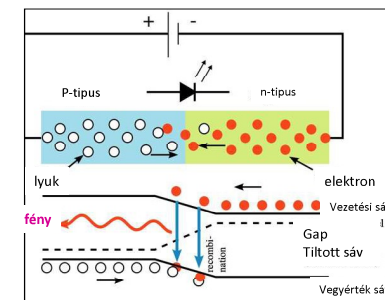
- egyenirányító
- elektromos feszültség  $\rightarrow$  fényforrás LED
- megvilágítás  $\rightarrow$  feszültség  $\rightarrow$  pixel CCD kamerában

#### Tranzisztor:

- áramerősítő
- digitális memória elemek
- számlálók
- multivibrátorok



#### Jelenlegi legmodernebb fényforrás: LED



Elektromos vezetés hatására a  $p$ - $n$  határrétegben többségbe került elektronok és lyukak rekombinációja  $\rightarrow$  elektronok energia vesztese fényemisszióval

Feltétel a megfelelő szennyezés  $\rightarrow$  igen kis méretben előállítható áramkörök  $\rightarrow$  mikroelektronika lehetősége



## 1956 – fizikai Nobel díj a félvezető tranzisztor megvalósításáért

John Bardeen, William Shockley és Walter Brattain a Bell Lab-ban, 1948.



**John Bardeen**  
II. Nobel 1972  
A szupravezetés elméletéért



**Walter Brattain**  
Igen jó kísérleti fizikus

## 2014 – fizikai Nobel díj a kékfényű LED megvalósításáért

Isamu Akasaki, Shuji Nakamura, Hiroshi Amano,



LED: Light Emitting Diode



Köszönöm a figyelmet!

