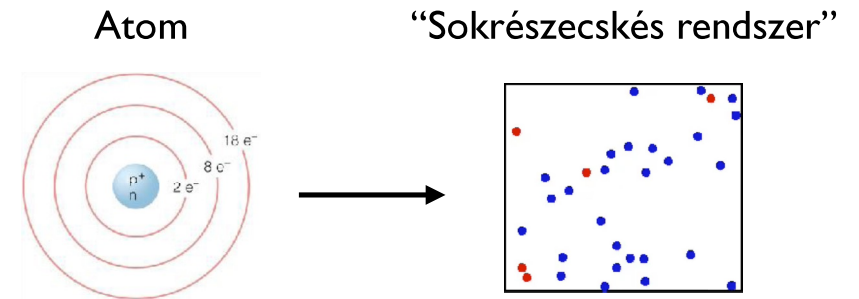


# BOLTZMANN-ELOSZLÁS ÉS ALKALMAZÁSAI; GÁZOK, SZILÁRD ANYAGOK, FOLYADÉKOK, FOLYADÉKKRISTÁLYOK

KELLERMAYER MIKLÓS

## Az atomtól a sokrészecskés rendszerig



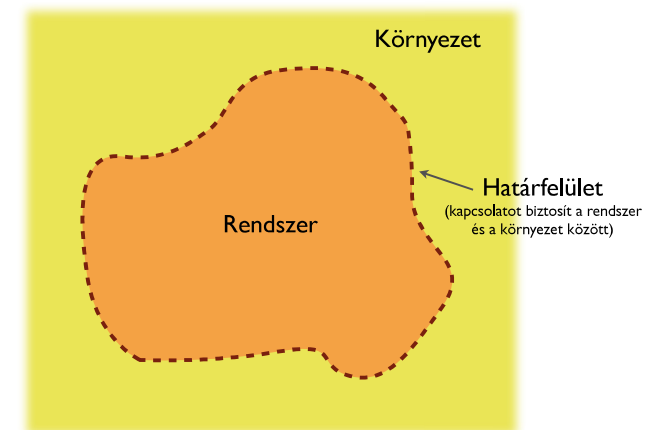
- Mi az a rendszer?
- Milyen sok a "sok"?
- Milyen a rendszer belső "szerkezete"?
- Hogy reagálnak a részecskék erőhatásra?

## Mi az a rendszer?



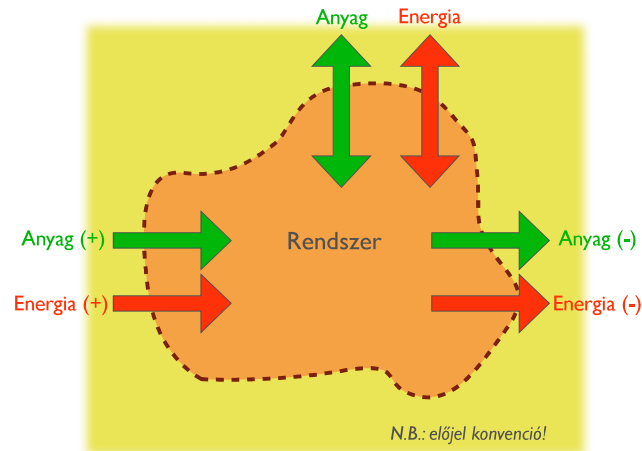
## A rendszer egy absztrakció

*Definíció:* a rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.



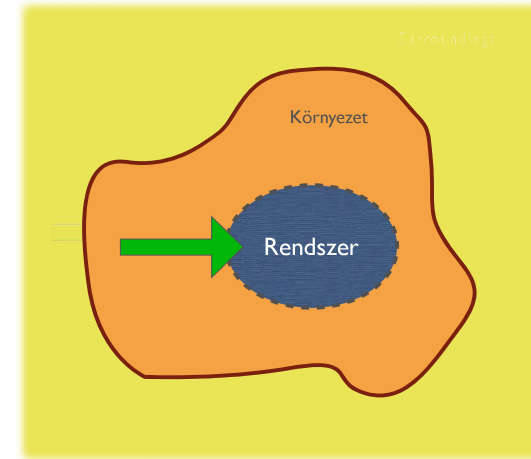
# A rendszer kölcsönhat a környezettel

(...de ezt egyelőre figyelmen kívül hagyjuk - lásd termodinamika)  
A határfelületen anyag és energia cserélődhet a rendszer és a környezet között.

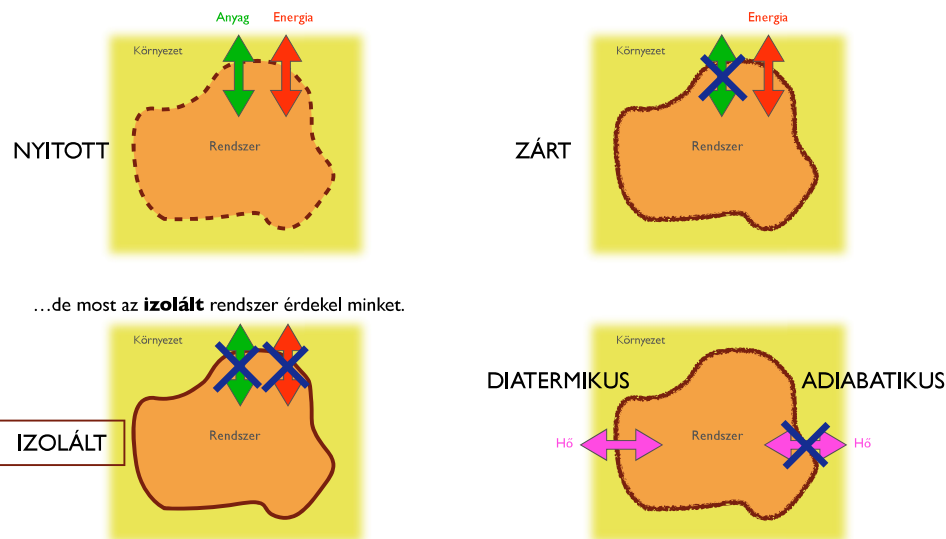


# A rendszer definiálása következményekkel jár

...a termodinamikai folyamatokra nézve (lásd később)



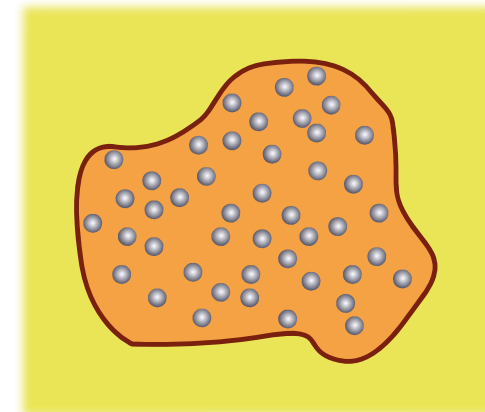
# A rendszernek sok fajtája van



# A rendszer leírható

...makroszkópiusan:  
állapothatározókkal, amelyek egyértelműen meghatározzák a rendszer egészének állapotát.

Nyomás:  $p$   
Térfogat:  $V$   
Hőmérséklet:  $T$   
Koncentráció:  $c$   
(egységnyi  $V$  térfogatra eső  $N$  részecske:  $N/V$ )



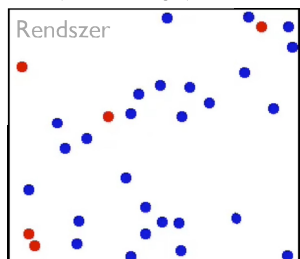
N.B.: egyesített gáztörvény:  
 $pV=NkT$   
 $k$ : Boltzmann állandó

# A rendszer leírható

...mikroszkópikusan:

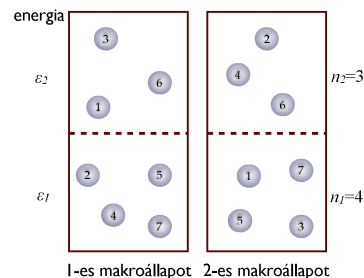
minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

Az izolált rendszer minden egyes részecskéjének energiája más és más...

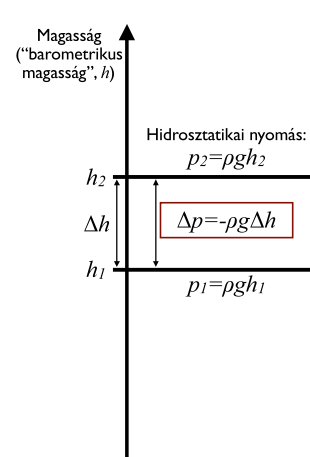


...de minden részecske egy szabadsági fokra eső átlagos energiája  $1/2kT$  ("ekvipartíció tétele").

N.B.: a **makroállapotok** (1 és 2) azonosak (adott energianívóhoz tartozó részecskék száma ugyanaz), de a **mikroállapotok** (az adott részecskék elrendeződése) különböznek:



# A rendszer makroszkópos leírása: légköri nyomás (gázkoncentráció) eloszlása



Mivel a gáz sűrűsége arányos a nyomással ( $\rho \sim p$ ):

$$\Delta \rho = \text{konst} \Delta p$$

$$\Delta p = \Delta \rho / \text{konst}$$

$$\Delta \rho / \text{konst} = -\rho g \Delta h$$

$$\Delta \rho / \Delta h = -\text{konst} \rho g$$

Ha egy változó értéke ( $\rho$ ) egyenesen arányos annak változásával ( $\Delta \rho$ ), exponenciális függvényt kapunk (lásd pl. sugárgyengülés):

$$\rho_h = \rho_0 e^{-\text{konst} g h}$$

Az egyesített gáztörvény ( $pV = NkT$ ) és a sűrűség ( $\rho = mN/V$ ) alapján a "konst" értéke  $m/kT$ , ezért:

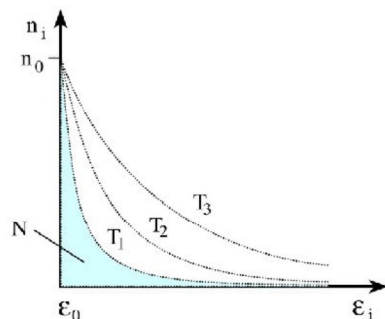
$$\rho_h = \rho_0 e^{-mgh/kT}$$

$g$ : nehézségi gyorsulás  
 $m$ : gázmolekula tömege  
 $N$ : részecskék (gázmolekulák) száma

# A Boltzmann eloszlás egyetemes törvény

- Termikus (termodinamikai) egyensúlyban levő rendszerben az energiaszintek betöltöttsége **exponenciális eloszlást** követ.
- A relatív betöltöttséget a nívók **energiakülönbsége** és a **termikus energia** aránya szabályozza.
- A hőmérséklet növelésével nő a magasabb energianívók betöltöttsége.

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{k_B T}}$$



# A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

## 1. Barometrikus magasságformula

A levegő a Föld felületétől távolodva ritkul: koncentráció (egységnyi térfogatban levő molekulák száma,  $n$ ) csökken

$$\frac{n_h}{n_0} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

$n_h$ : koncentráció  $h$  magasságban  
 $n_0$ : koncentráció a referenciamagasságban  
 $mgh$ : helyzeti energia

## 2. Fémek termikus emissziója

Hőhatásra a fémrácsból elektronok lépnek ki (pl. röntgenső, fotoelektron-sokszorozó)

$$\frac{N_l}{N} = e^{-\frac{W_a}{k_B T}}$$

$N_l$ : emittált elektronok száma  
 $W_a$ : kilépési munka (lásd még: fotoelektromos hatás)

# A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

## 3. Nernst egyenlet

Ha két különböző helyen ( $A$ ,  $B$ ) levő töltött részecskék koncentrációja ( $n_A$ ,  $n_B$ ) különböző, akkor a két hely között elektromos feszültség ( $U$ ) lép fel:

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{qU}{k_B T}} \quad U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n_A}{n_B} \quad \begin{array}{l} q : \text{elemi töltés} \\ U : \text{elektromos feszültség } A \text{ és } B \text{ között} \end{array}$$

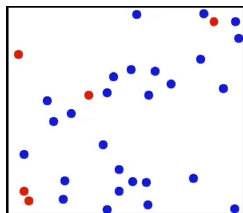
A koncentrációs elemek és a nyugalmi potenciál leírását megadó alapvető fontosságú egyenlet.



Walther Nernst (1864-1941)  
Nobel-díj (1920)

## Az ideális (tökéletes) gáz

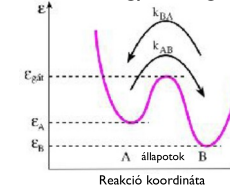
- **Nagyszámú** részecskéből áll (Avogadro-szám)
- A részecskék **gömb** alakúak, térfogatuk **elhanyagolható**
- A részecskék között **nincs kölcsönhatás**
- Az ütközések **rugalmasak** (összenergia konstans)
- Határesetben (**pontszerű** részecskék) ütközések csak az edény falával
- A részecskék mozgása a klasszikus (newtoni) mechanika törvényeit követi.



# A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

## 4. Reakcióegyensúly, sebesség

Egy reakció egyensúlyát (állapotok közötti eloszlást) és sebességét (állapotok közötti átmenetek gyorsaságát) a relatív energiakülönbségek határozzák meg.



Reakció:  $A \rightleftharpoons B$

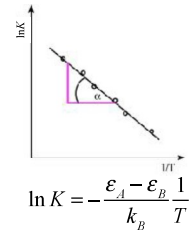
Egyensúlyi állapot:  $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{k_B T}}$

Sebességi állandók:

$$k_{AB} = \omega e^{-\frac{\epsilon_{\text{gát}} - \epsilon_A}{k_B T}} \quad k_{BA} = \omega e^{-\frac{\epsilon_{\text{gát}} - \epsilon_B}{k_B T}} \quad \omega : \text{konstans (s}^{-1}\text{)}$$

Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

$$k_{BA} / k_{AB} = e^{-\frac{\epsilon_{\text{gát}} - \epsilon_B}{k_B T} + \frac{\epsilon_{\text{gát}} - \epsilon_A}{k_B T}} = e^{-\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{k_B T}} = K$$



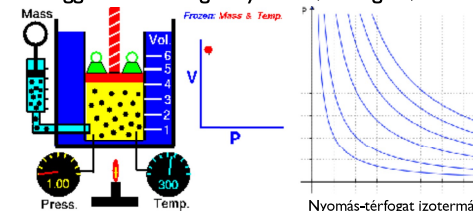
Svante Arrhenius (1859-1927)  
Nobel-díj (1903)

## Ideális gázt leíró összefüggések

Egy részecske átlagos energiája (ekvipartíció tétele alapján):  $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$N$  részecskét tartalmazó rendszer belső energiája:  $E_b = \frac{3}{2} N k_B T$

**Egyetemes gáztörvény** (Clausius-Clapeyron, Boyle-Mariotte, Charles törvények alapján): összefüggés az ideális gáz nyomása, térfogata, hőmérséklete és mennyisége között (állapotegyenlet).



$$PV = nRT$$

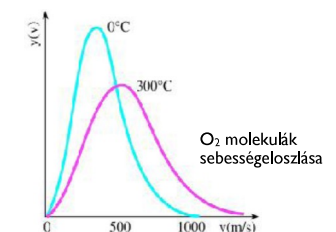
$$PV = Nk_B T$$

$P$  = nyomás (Pa)  
 $V$  = térfogat (m<sup>3</sup>)  
 $n$  = anyagmennyiség (mol)  
 $R$  = gázállandó (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)  
 $T$  = abszolút hőmérséklet (K)  
 $N$  = részecskeszám  
 $k_B$  = Boltzmann állandó

## Sebességeloszlás - Maxwell-féle sebességeloszlás

Hőmérséklet növekedésével:

- nő a molekulasebesség abszolút értékének átlaga (lásd ekvipartíció)
- nő az eloszlás szélessége



# A reális gáz

- A részecskék nem pontszerűek, térfogatuk ( $b$ ) nem elhanyagolható.

Következmény: a mozgásra rendelkezésre álló térfogat =

$$V - Nb \quad N = \text{részecskeszám}$$

- A részecskék között kölcsönhatások ( $a$ ) lépnek fel.

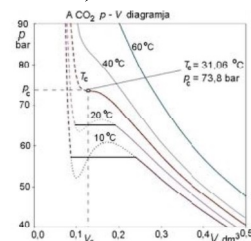
Következmény: a nyomás csökken

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2 \quad n = \text{egységnyi térfogatban levő részecskék száma } (N/V)$$

- Van der Waals-féle állapotegyenlet:  $\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T$

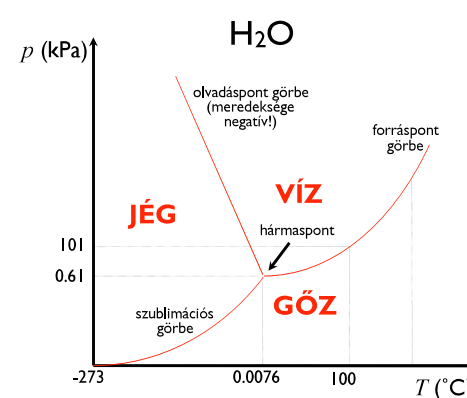
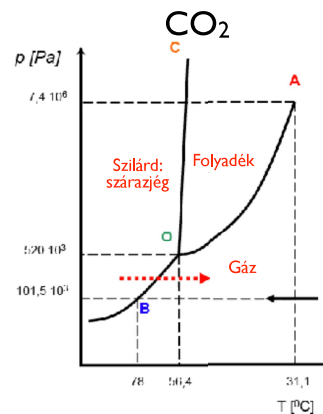
- Van der Waals izotermák:

Kritikus hőmérséklet ( $T_c$ ) alatt, alacsony nyomáson fázisátmenet (pl. kondenzáció)



# Fázis, fázisátmenet

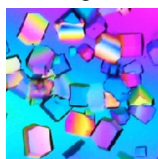
- Fázisok: az anyag kémiai tulajdonságaiban megegyező, de fizikai tulajdonságaiban különböző részei
- Fázisgörbe: két fázis egyensúlyban
- Fázisgörbék közötti terület: egyetlen fázis van jelen
- Metszéspont: hármaspont



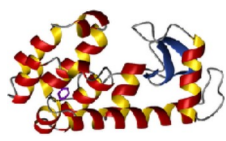
# Szilárd anyagok

## A. Kristályos anyagok

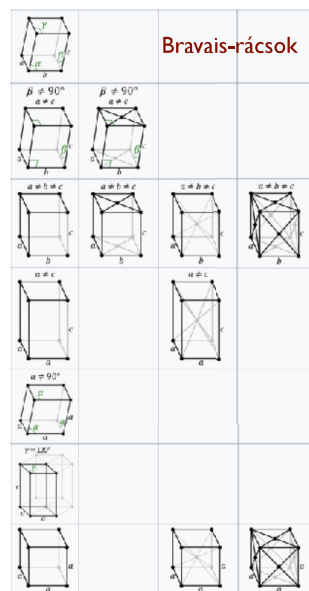
- Periodikus hosszútávú rendezettség
- Térrács - elemi cella (a természetben 14-féle, "Bravais-rácsok")
- Összetartó kölcsönhatások alapján
  - kovalens kötés: atomrács
  - ionos kötés: ionrács
  - fémek kötés: fémkristály
  - másodlagos kötések: molekularács



Lizozim fehérjekristályok polarizált fényben (anizotrópia)



Lizozim fehérjemolekula



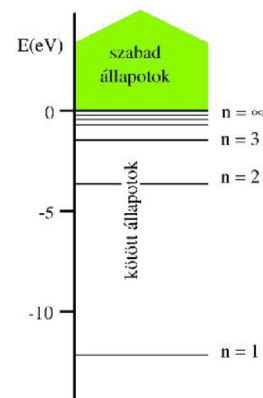
## B. Amorf anyagok

üvegszerű, viszkózus "folyadékok"

# Energianívók kristályokban

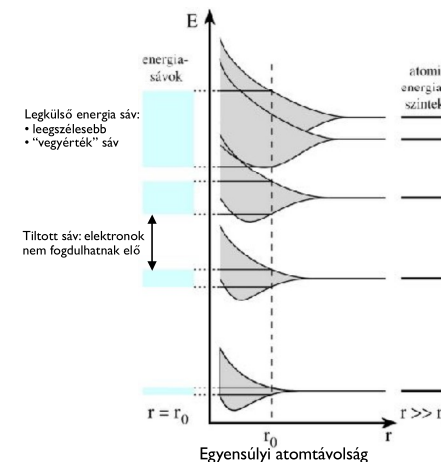
## Izolált hidrogénatom

- Nincs kölcsönhatás más atomokkal
- Diszkrét energianívók
- Pauli-elv



## Kristály

- Atomok kölcsönhatnak
- Pauli-elv: kölcsönható elektronok nívói felhasadnak
- Közeli nívók folytonos **energiasávokba** olvadnak

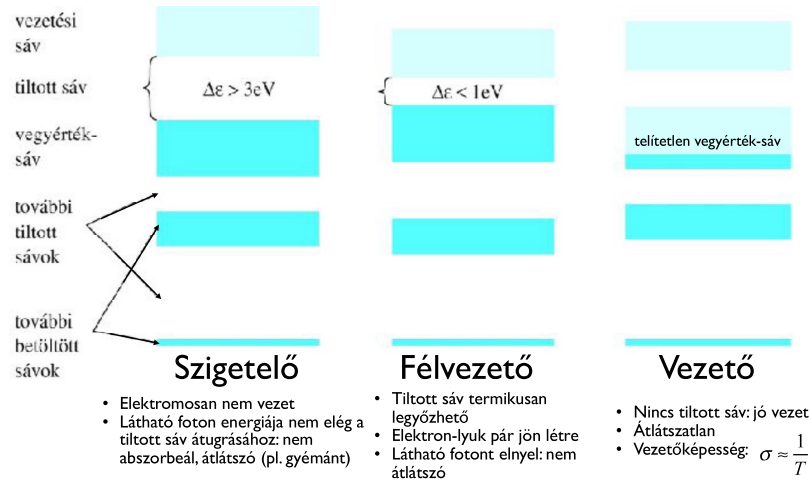




# Eltérő sávszerkezetű kristályos anyagok

A tiltott sáv termikus energiához ( $k_B T$ ) viszonyított szélessége ( $\Delta \epsilon$ ) dönti el, hogy a vegyérték-sávból milyen valószínűséggel lépnek elektronok a vezetési sávba (Boltzmann-eloszlás alapján):

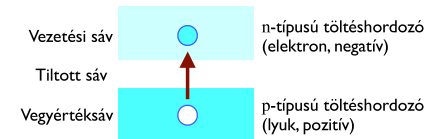
$$\frac{n_{\text{vezetési}}}{n_{\text{vegyérték}}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{k_B T}} \quad @T=300 \text{ K}, k_B T \sim 0.023 \text{ eV}$$



# Félvezetők

## A. Tiszta félvezetők

- Tiltott sáv ( $\Delta \epsilon$ ) termikusan legyőzhető
- Tiltott sáv  $< 1 \text{ eV}$
- Kétféle töltéshordozó (n, p):



- Vezetőképesség hőmérsékletfüggő
- Tiltott sáv átugrása látható fény (1.5-3 eV) abszorpciójával is előidézhető:

$$\sigma = \text{konst} \cdot e^{-\frac{\Delta \epsilon}{2k_B T}}$$

$$hf_{\text{vis}} > \Delta \epsilon$$

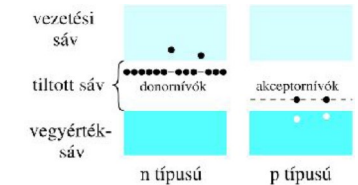
- Átlátszatlan

## B. Szennyezett félvezetők

- Szennyezés ("dopant"): gazdarács atomjai között elhelyezett kis mennyiségű idegen atom

$$\frac{N_{\text{gazda}}}{N_{\text{dopant}}} \approx 10^6$$

- 4-értékű gazdarácsban (Si, Ge) 5-értékű dopant (P, As, Bi): e-donor, n-vezető
- 4-értékű gazdarácsban (Si, Ge) 3-értékű dopant (Al, Ga, In): e-akceptor, p-vezető



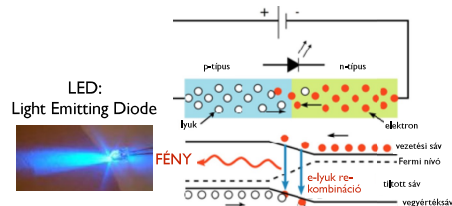
# Félvezető dióda és tranzisztor

Megfelelően szennyezett, p- és n-típusú félvezetők összeillesztéséből kialakított mikroelektronikai eszközök

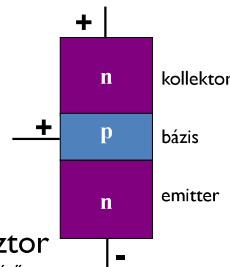


## Dióda

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



Isamu Akasaki, Shuji Nakamura, Hiroshi Amano, Nobel-díj 2014



## Tranzisztor

- áramerősítő
- digitális memória elemek
- számlálók, multivibrátorok



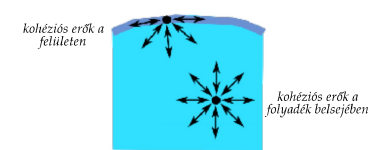
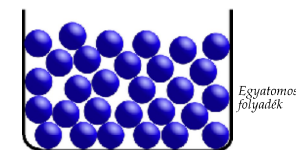
John Bardeen, William Shockley, Walter Brattain, Nobel-díj 1956

# Folyadékok

- Az anyag egyik halmazállapota (szilárd, gáz és plazma mellett).
- Összenyomhatatlan: nyomástól függetlenül közel állandó a térfogata.
- Sűrűsége hasonló a szilárdéhoz ("consensed matter").
- Folyékony (mint a gázok és a plazma): felveszi az edény alakját; belső súrlódása ("viszkózitás",  $\eta$ ) a hőmérséklettel csökken:

$$\eta \sim e^{\frac{E}{k_B T}}$$

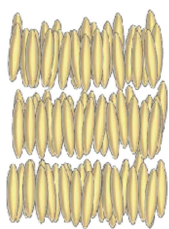
A részecskék közötti "lyukak" ("vakanciák") relatív koncentrációjával csökken a viszkózitás.



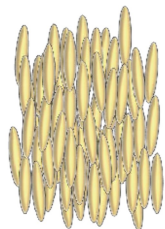
- Mikroszkopikus szerkezet: részecskéit (atomok, molekulák) rövid távú kölcsönhatások, kohéziós erők tartják össze (nincs hosszútávú rendezettség)
- A kohéziós erők közötti egyenlőtlenség (folyadék felülete vs belseje) felületi feszültség kialakulásához vezet (kontrakciós tendencia, gömb alak felvétele)

# Folyadékkristályok

- Folyadék és szilárd tulajdonságokkal egyszerre rendelkeznek: folyónak (gyenge intermolekuláris kölcsönhatások), de hosszútávú rendezettséget mutatnak.
- A molekulák nem gömbszimmetrikusak: kalamitikus (pálcika- vagy fonálszerű), diszkotikus (korongszerű)
- Rendezettség típusa: transzlációs, orientációs



Szmektikus állapot  
(orientációs és  
transzlációs  
rendezettség)



Nematikus állapot  
(csak orientációs  
rendezettség, nincs  
transzlációs  
rendezettség)



Koleszterikus állapot  
(nematikus rendezettség  
különböző síkokban;  
speciális eset: csavart nematikus  
állapot - menetemelkedés a szint  
befolyásolja)



Diszkotikus állapot  
(korongszerű,  
transzlációs  
rendezettség)

# Folyadékkristályok

## Termotróp

(hőmérsékletfüggő rendezettség)

- Szín a hőmérséklettől függ (termooptikai tulajdonság); alkalmazás: kontakt termográfia
- Ha a molekulák elektromos dipólok, az optikai polarizáció, fényáteresztés elektromosan vezérelhető (elektrooptikai tulajdonság); alkalmazás: LCD kijelzők, monitorok, stb.



Kontakt termográfia



LCD kijelző

## Liotróp

(koncentrációfüggő rendezettség)

