

Másodrendű Doppler-effektus

Magasabb hőmérséklet \Rightarrow gyorsabb hőmozgás

Mozgó órák lassabban járnak.

$$\omega = \omega_0 \underbrace{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}_{\text{relativisztikus idődilatació}} + \underbrace{k v}_{\text{klasszikus Doppler-effektus}} =$$
$$= \omega_0 + k v - \frac{\omega_0}{2} \frac{v^2}{c^2} + \dots$$

Időátlag:

$$\bar{\omega} = \omega_0 \left(1 - \frac{\bar{v}^2}{2c^2} \right)$$

Energiaeltolódás:

$$\delta E_D = \hbar (\bar{\omega} - \omega_0) = - \frac{\bar{v}^2}{2c^2} \hbar \omega_0 = - \frac{\overbrace{\hbar \omega_0}^{E_\gamma}}{M c^2} \frac{M \bar{v}^2}{2}$$

Moláris belső energia: $U = 2 N_A \frac{M \bar{v}^2}{2}$

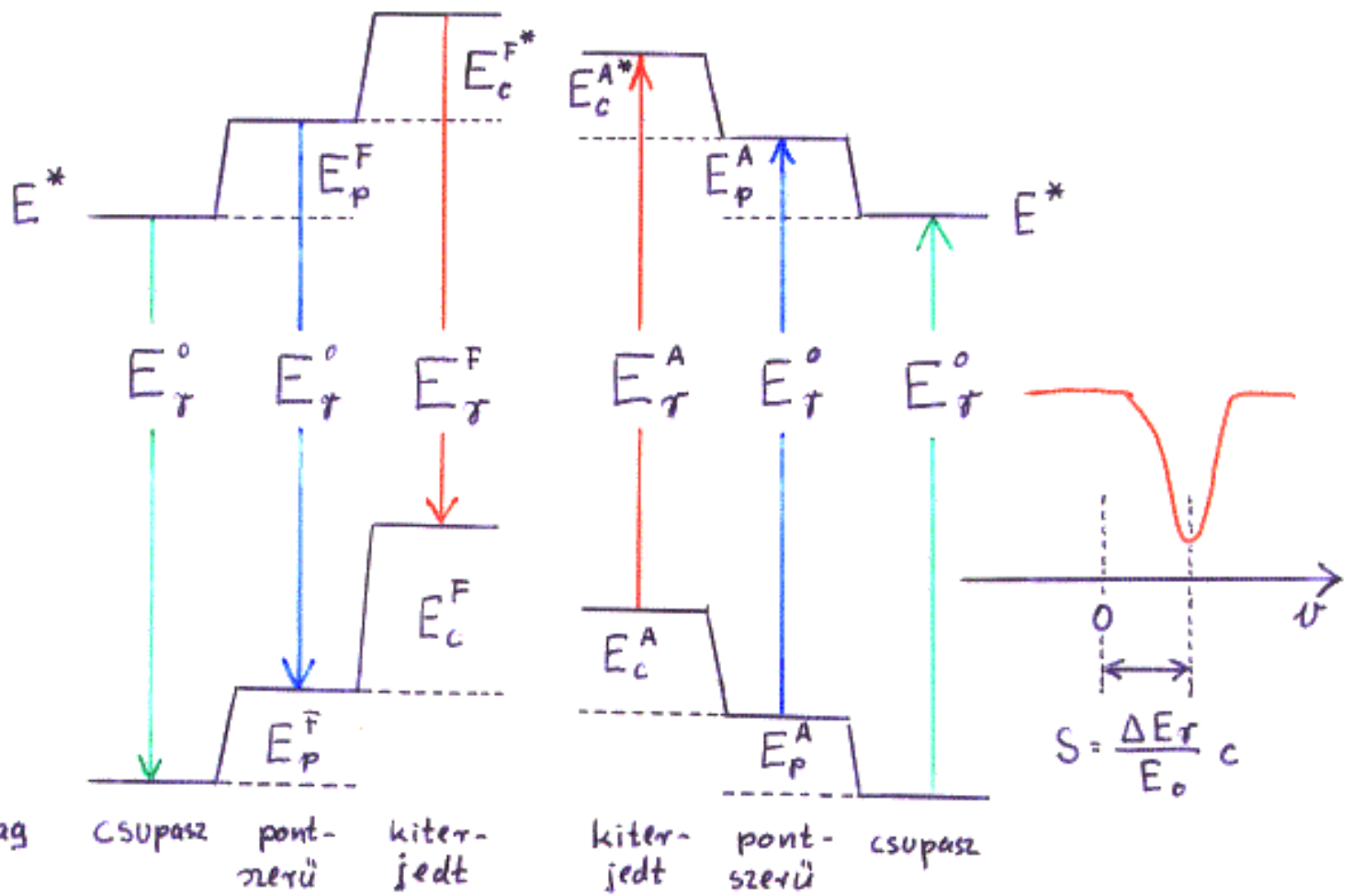
$$\delta E_D = - \frac{U_\gamma}{2 N_A M c^2} E_\gamma$$

$$\frac{d(\delta E_D)}{dT} = - \frac{E_\gamma}{2 N_A M c^2} \frac{dU}{dT} = - \frac{E_\gamma}{2 N_A M c^2} C_{\text{mol}}$$

$$- \frac{d(\delta E_D)}{dT} \frac{1}{E_\gamma} = \frac{1}{2 N_A M c^2} C_{\text{mol}}$$

\downarrow \downarrow
egy adott izotópra (és átmenetre) állandók

Izomér eltolódás



$$\Delta E_r = E_r^A - E_r^F = (E_c^{A*} - E_c^A) - (E_c^{F*} - E_c^F) =$$

$$= \left[\underbrace{(E_c^{A*} + E_p^A)}_{E_0^{A*}} - \underbrace{(E_c^A + E_p^A)}_{E_0^A} \right] - \left[\underbrace{(E_c^{F*} + E_p^F)}_{E_0^{F*}} - \underbrace{(E_c^F + E_p^F)}_{E_0^F} \right] =$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \left[g_n^{A*}(\underline{r}_n) g_e^{A*}(\underline{r}_e) - g_n^A(\underline{r}_n) g_e^A(\underline{r}_e) - \right. \\ \left. - g_n^{F*}(\underline{r}_n) g_e^{F*}(\underline{r}_e) + g_n^F(\underline{r}_n) g_e^F(\underline{r}_e) \right] \frac{1}{r_s} d^3 r_n d^3 r_e$$

Polarizációs effektusok

- I. $\varrho_e^{A*}(\underline{r}_e) \neq \varrho_e^A(\underline{r}_e)$; $\varrho_e^{F*}(\underline{r}_e) \neq \varrho_e^F(\underline{r}_e)$
- II. $\varrho_n^A(\underline{r}_n) \neq \varrho_n^F(\underline{r}_n)$; $\varrho_n^{A*}(\underline{r}_n) \neq \varrho_n^{F*}(\underline{r}_n)$

kis effektusok ($\lesssim 1\%$)

Polarizációs effektusok nélkül:

$$\varrho_e^{A*}(\underline{r}_e) = \varrho_e^A(\underline{r}_e);$$

$$\varrho_e^{F*}(\underline{r}_e) = \varrho_e^F(\underline{r}_e)$$

$$\varrho_n^A(\underline{r}_n) = \varrho_n^F(\underline{r}_n) = \varrho_n(\underline{r}_n); \quad \varrho_n^{A*}(\underline{r}_n) = \varrho_n^{F*}(\underline{r}_n) = \varrho_n^*(\underline{r}_n)$$

$$\Delta E_{\sigma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \left[\varrho_n^*(\underline{r}_n) \varrho_e^A(\underline{r}_e) - \varrho_n(\underline{r}_n) \varrho_e^A(\underline{r}_e) - \right. \\ \left. - \varrho_n^*(\underline{r}_n) \varrho_e^F(\underline{r}_e) + \varrho_n(\underline{r}_n) \varrho_e^F(\underline{r}_e) \right] \frac{1}{r_{>}} d^3\tau_n d^3\tau_e =$$

$$\Delta \varrho_e(\underline{r}_e) = \varrho_e^A(\underline{r}_e) - \varrho_e^F(\underline{r}_e)$$

$$\Delta \varrho_n(\underline{r}_n) = \varrho_n^*(\underline{r}_n) - \varrho_n(\underline{r}_n)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\Delta \varrho_e(\underline{r}_e) \Delta \varrho_n(\underline{r}_n)}{r_{>}} d^3\tau_n d^3\tau_e =$$

$$\Delta \varrho_e'(\underline{r}_e) = \varrho_e^{A'}(\underline{r}_e) - \varrho_e^{F'}(\underline{r}_e) \quad (\text{gömbi átlagolás})$$

$$= \frac{1}{\epsilon_0} \int \Delta \varrho_n(\underline{r}_n) \left[\int_0^{r_n} \Delta \varrho_e'(\underline{r}_e) \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) r_e^2 dr_e \right] d^3\tau_n$$

Nem-relativisztikus esetben ($Z \ll 1/d$):

$$\Delta g_e'(r_e) = \Delta g_e(r_e) = \Delta g_e(0) = \Delta |\psi(0)|^2 e$$

$$\int_0^{r_n} \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) r_e^2 dr_e = -\frac{1}{6} r_n^2$$

$$\boxed{\Delta E_T = \frac{e}{6\epsilon_0} \Delta |\psi(0)|^2 \underbrace{\int \Delta g_n(r_n) r_n^2 d^3r_n}_{\Delta \langle r_n^2 \rangle} =}$$

$$= \frac{Z e^2}{6\epsilon_0} \Delta |\psi(0)|^2 \Delta \langle r_n^2 \rangle$$

Feltételek: • nincsenek polarizációs hatások

• jogos a nem-relativisztikus közelítés

Relativisztikusan: • nemcsak az s -, hanem a $p_{1/2}$ -elektronok is előfordulnak a mag belsejében

• $|\psi_s(r_e)|^2$ a magon belül változik.

Pl.: R sugarú, homogén töltéeloszlású mag esetén:

$$g_e(r_e) = g_e(0) \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{\alpha^2 Z^2}{10} \left(1 + \frac{9\alpha^2 Z^2}{8} \right) \left(\frac{r}{R} \right)^4 + \dots \right]$$

Az izomér eltolódás korrekciós tényezője: $S'(Z)$:

$$\Delta E_T = \frac{Z e^2}{6\epsilon_0} S'(Z) \Delta |\psi(0)|^2 \Delta \langle r_n^2 \rangle$$

↑
nem-relativisztikus hullámfüggvény

(a magasabb nyomatékok elhagyásával)

Magasabb nyomatékokkal:

$$\Delta E_{\sigma} = \frac{e}{6\epsilon_0} \Delta g_{e^{\text{rel}}}(0) \left[\Delta \langle r_n^2 \rangle + \beta_2(Z) \Delta \langle r_n^4 \rangle + \beta_4(Z) \Delta \langle r_n^6 \rangle + \dots \right]$$

Izomér eltolódás és kémiai vegyérték

Egy adott izotóp esetén:

$$\Delta E_{\sigma} \sim \Delta |\Psi(0)|^2$$

↑
fő járulék: s-elektronok

1. példa: ^{119}Sn $\Delta \langle r_n^2 \rangle > 0$

A vegyérték-elektronok az s-elektronok.

semleges Sn: ... (4d)¹⁰ (5s)² (5p)²

ionos Sn²⁺: ... (4d)¹⁰ (5s)²

ionos Sn⁴⁺: ... (4d)¹⁰

$$S(\text{mm/s}) = -0.38 + \underbrace{3.10 n_s - 0.20 n_s^2}_{\uparrow} - 0.17 n_s n_p$$

↑
a p-elektronok leárnyékoló hatása
az s-elektronok közvetlen járuléka

2. példa: ^{57}Fe $\Delta \langle r_n^2 \rangle < 0$

Az s-elektronok **nem** vegyérték-elektronok.

semleges Fe: ... (3d)⁷ (4s)²

ionos Fe²⁺: ... (3d)⁶

ionos Fe³⁺: ... (3d)⁵

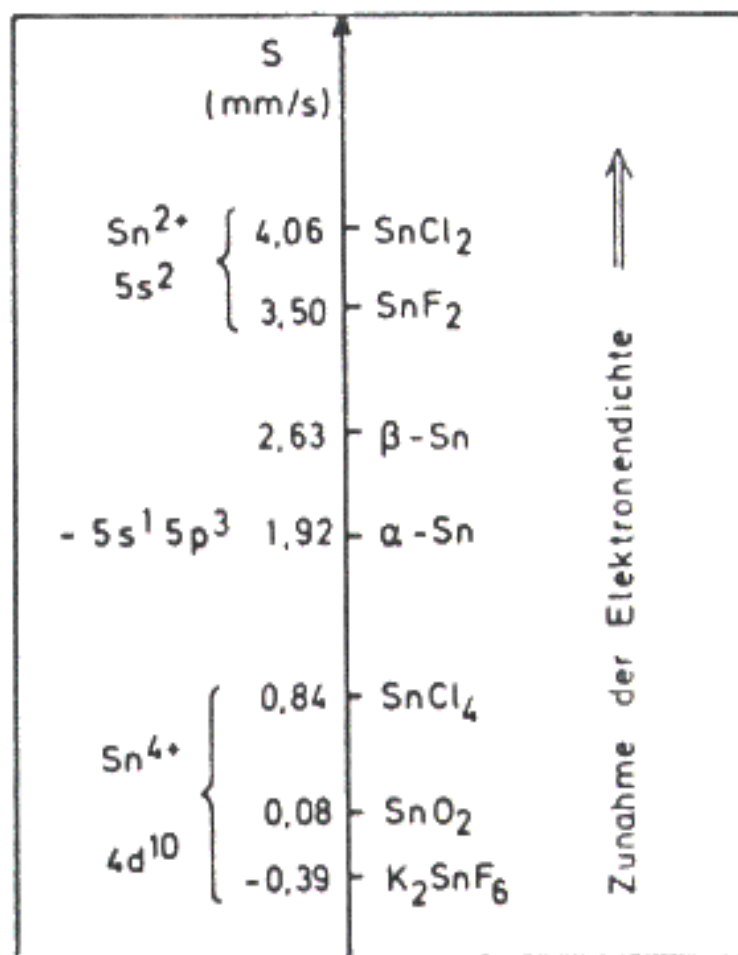


Abb. 4.16:

Isomerieverschiebungen für α-Sn, β-Sn und einigen Zinnverbindungen. Links ist der Ionisationszustand und die Elektronenkonfiguration angegeben. Quelle: BaSnO₃. Nach (FLI 78)

A belső s-elektronokat a 3d-elektronok
leárrnyékolják.

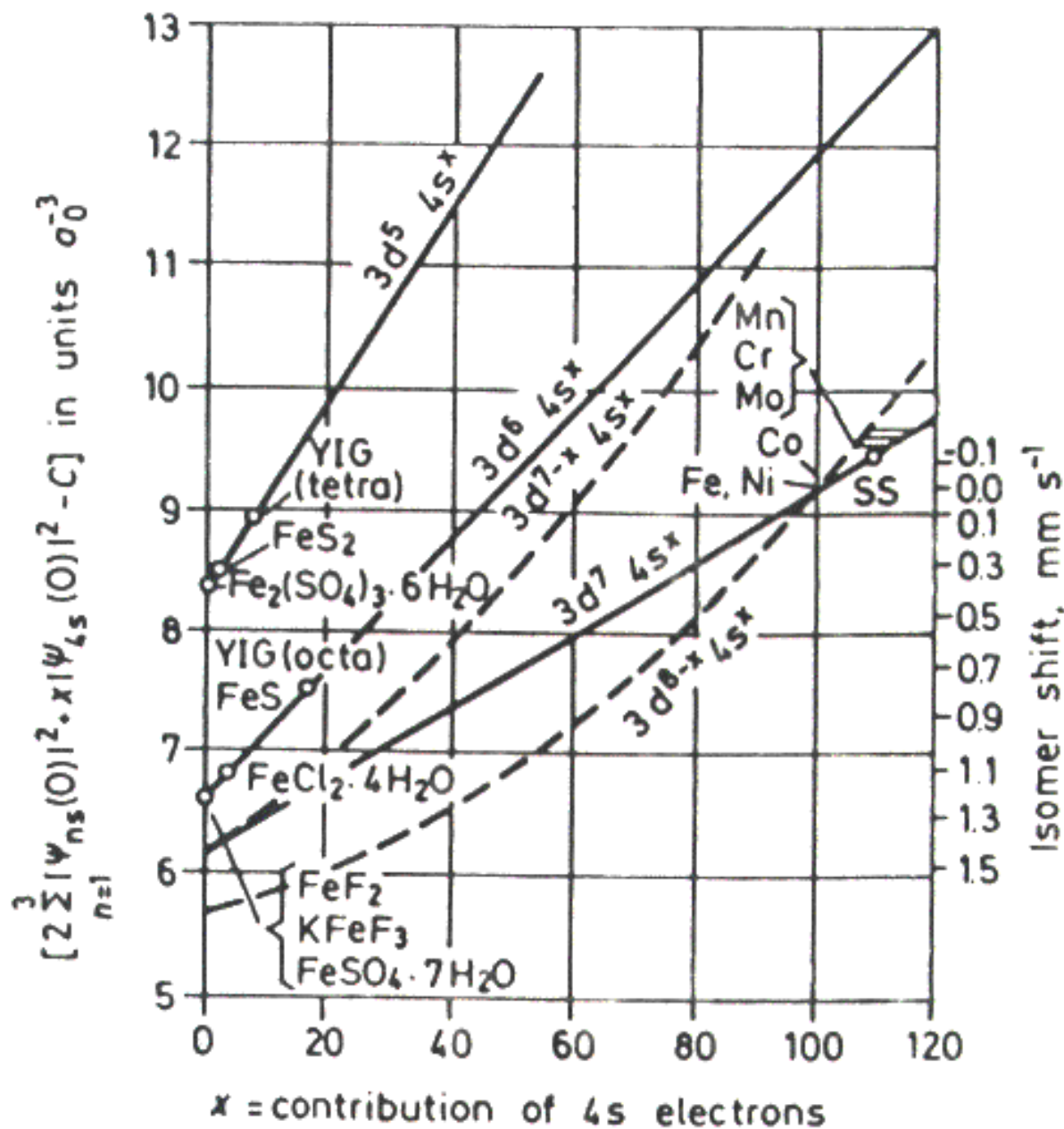


Fig. 1.6. Calibration curves of ^{57}Fe isomer shifts [17]

Die inneren s-Elektronen werden durch
die 3d-Elektronen abgeschirmt.

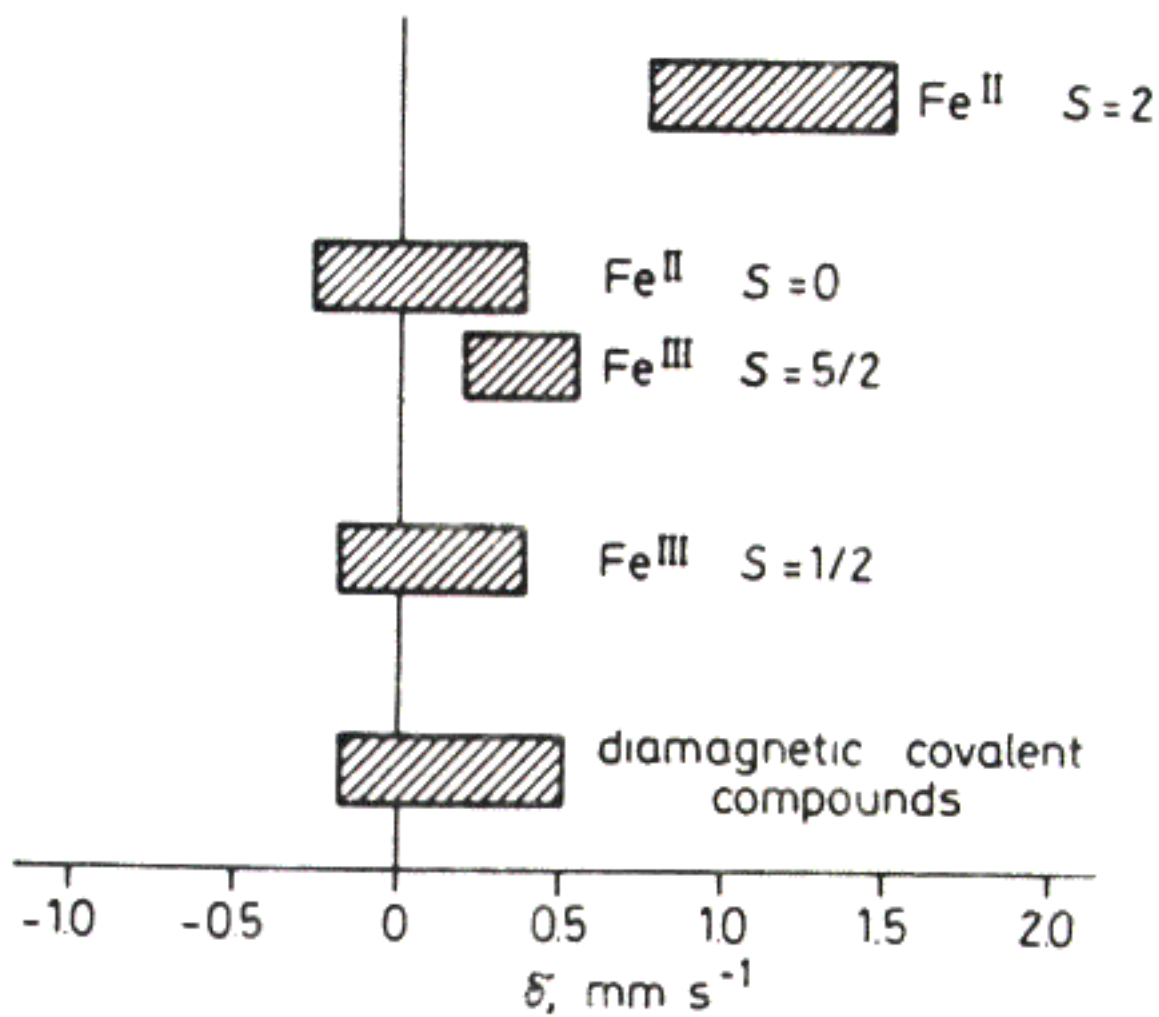
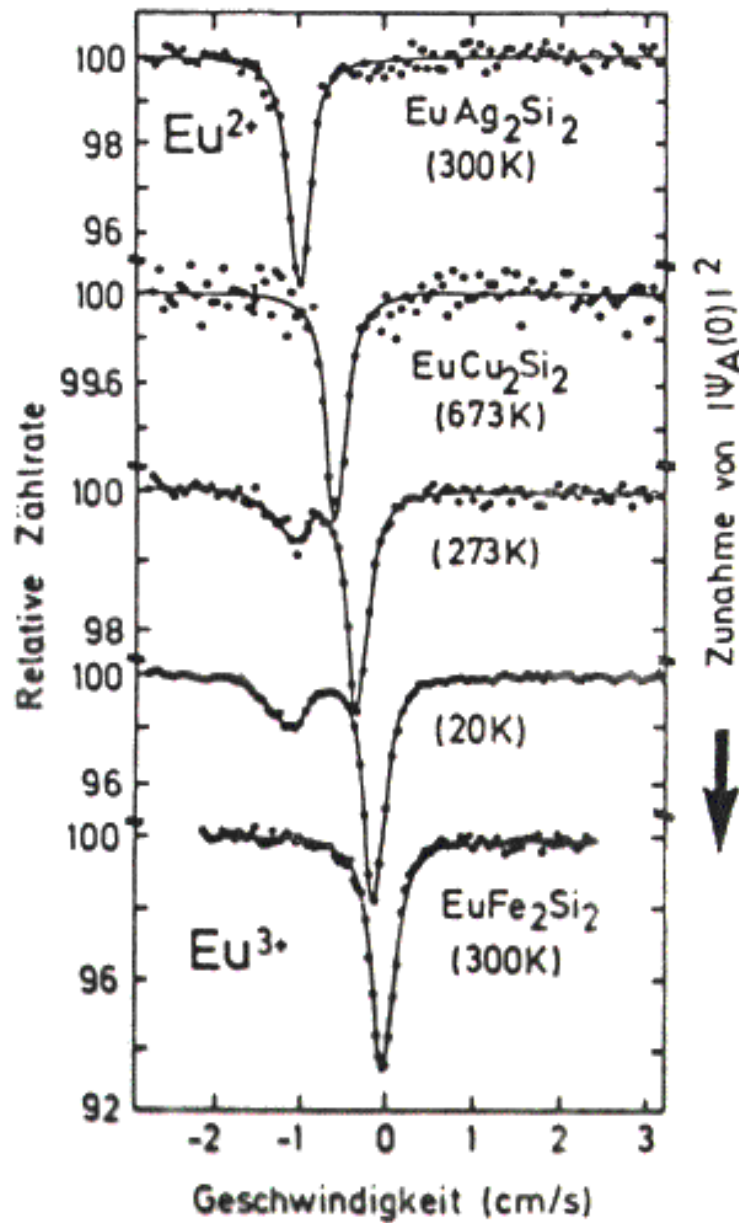


Fig. 1.5. Typical isomer shifts of iron compounds

3. Beispiel: $(4f)^6 \leftrightarrow (4f)^7$ Valenzfluktuation am ^{151}Eu



$(4f)^6 \leftrightarrow (4f)^7$ vegyérték-fluktuáció a ^{151}Eu -n.

Abb. 4.17:

Isomerieverschiebung von ^{151}Eu in EuCu_2Si_2 gegenüber Eu_2O_3 . Zum Vergleich ist im oberen Teil die Isomerieverschiebung von Eu^{2+} in EuAg_2Si_2 und im unteren Teil Eu^{3+} in EuFe_2Si_2 dargestellt (BAU 73)

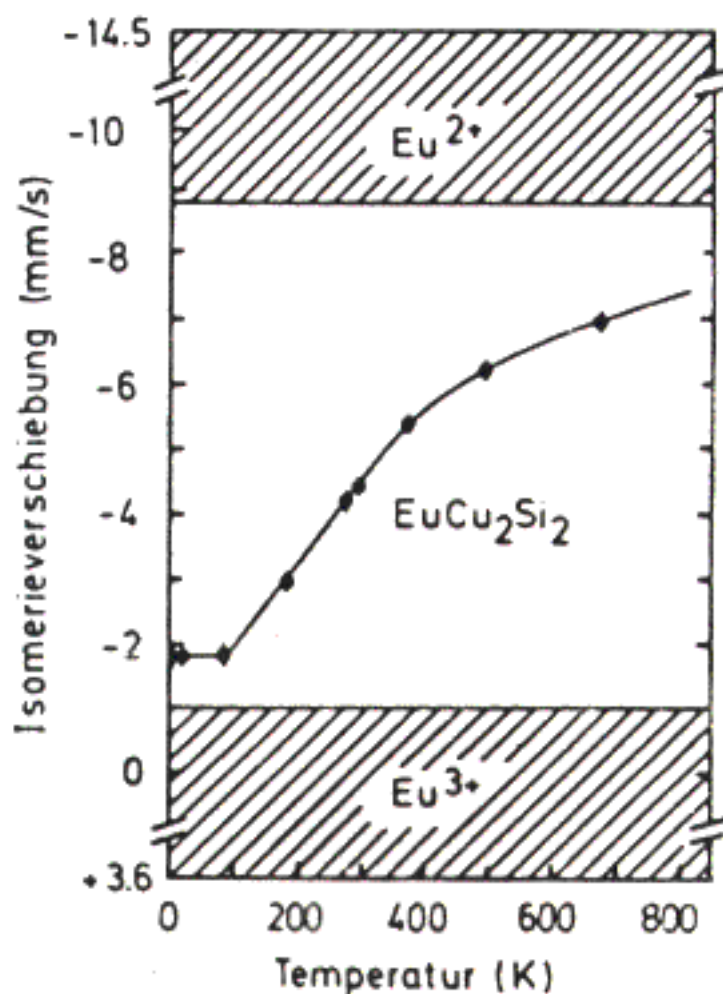


Abb. 4.18:
 Isomerieverschiebung von ^{151}Eu in EuCu_2Si_2 gegenüber Eu_2O_3 als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich ist der experimentell gefundene Bereich von Isomerieverschiebungen in Eu^{2+} und Eu^{3+} Verbindungen angegeben (BAU 73)