

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1996/97

April 1997

ZSE 423/4 - Spektroskopi

Masa: [3 jam]

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi ENAM muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab EMPAT soalan sahaja, iaitu dua soalan dari Bahagian A dan kedua-dua soalan dari Bahagian B.

Bahagian A

Jawab DUA daripada tiga soalan.

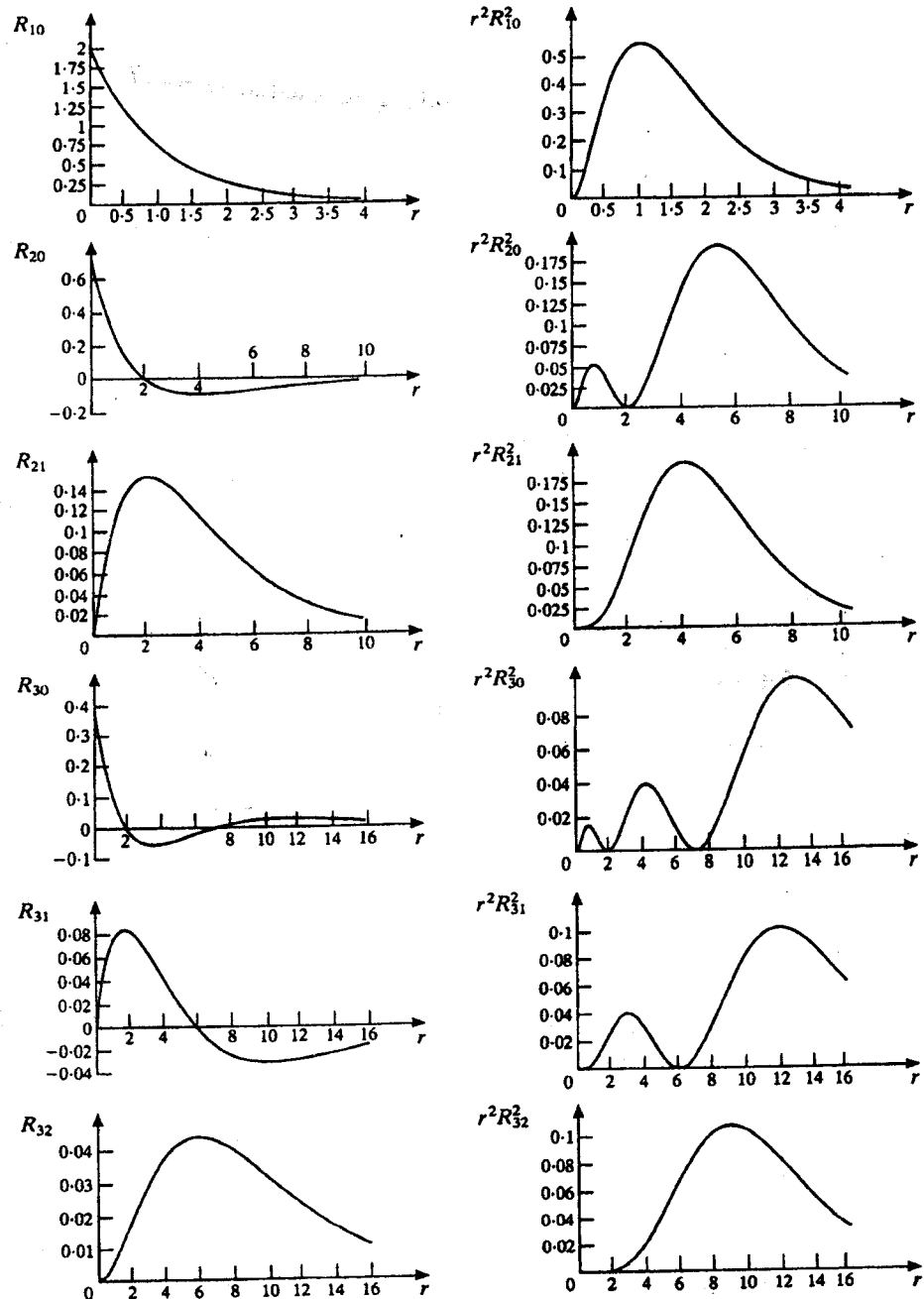
Bahagian A boleh dijawab dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

1. (a) Terangkan secara kualitatif pemisahan fungsi eigen atom hidrogen kepada satu bahagian jejarian dan satu bahagian orbital. (10/100)

- (b) Rajah 1 menunjukkan beberapa graf bagi fungsi orbital peringkat rendah $R_n(r)$ dan fungsi berhubung $r^2R_n^2$. Skala panjang untuk r ialah jejari Bohr a_0 . Nyatakan perhubungan keortogonan (orthogonality) untuk fungsi-fungsi eigen. Ulaskan tentang bentuk $R_n(r)$ dan jelaskan bagaimana bentuk-bentuk itu adalah selaras dengan perhubungan keortogonan. Jelaskan kepentingan fizikal untuk graf-graf $r^2R_n^2$ sambil ulaskan tentang bentuk umumnya. (40/100)

...2/-

The Schrödinger equation in three dimensions



7.9 Radial functions $R_{nl}(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_{nl}^2(r)$ for atomic hydrogen. The unit of length is $a_\mu = (m/\mu)a_0$, where a_0 is the first Bohr radius [1.66].

Rajah 1

...3/-

- (c) Frekuensi garis spektrum untuk hidrogen dinyatakan dengan formula

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

di mana $n_2 = 1, 2, 3, 4, \dots$, $n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, \dots$ dan R_H ialah pemalar Rydberg. Jelaskan bagaimana formula ini berhubungan dengan nilai-nilai eigen atom hidrogen.

(10/100)

- (d) Lakarkan bentuk garis-garis spektrum untuk $n_2 = 1$ dan $n_2 = 2$. Gunakan lakaran anda untuk menerangkan apa yang dimaksudkan frekuensi terhad sesuatu siri dan terbitkan formula untuk frekuensi terhad bagi n_2 yang umum.

(40/100)

2. (a) Takrifkan proses pemancaran spontan, pemancaran terangsang dan penyerapan di dalam interaksi sesuatu gas dengan sinaran.

(20/100)

- (b) Sesuatu gas yang terdiri daripada atom dua-paras dengan paras tenaga E_b dan E_a , $E_b > E_a$ bersalingtindak dengan sinaran yang frekuensi sudutnya $\omega_{ba} = (E_b - E_a) / \hbar$. Dengan menganggap kadar perubahan nombor atom di paras b dinyatakan dengan

$$\dot{N}_b = B_{ba} N_a \rho(\omega_{ba}) - A_{ab} N_b - B_{ab} N_b \rho(\omega_{ba}) = 0$$

di mana $\rho(\omega_{ba})$ ialah ketumpatan tenaga sinaran per unit lebarjalur, terangkan pentingnya pekali-peka Einstein A dan B itu.

(20/100)

- (c) Dengan mengangapkan perhubungan statistik $N_a / N_b = \exp(\hbar\omega_{ba} / k_B T)$, terbitkan perhubungan Einstein

$$B_{ab} = B_{ba}$$

$$A_{ab} = (\hbar\omega_{ba}^3 / \pi^2 c^3) B_{ab}$$

(20/100)

- (d) Teori usikan bersandar masa menghasilkan ungkapan berikut untuk kadar peralihan

$$W_{ba} = \rho(\omega_{ba})B_{ba}$$

$$W_{ba} = \left\{ \pi e^2 I(\omega_{ba}) / \hbar^2 c \epsilon_0 \right\} \left| \int \psi_b^* \hat{\epsilon} \cdot r \psi_a d^3 r \right|^2$$

di mana simbol-simbol mempunyai maksud biasa. Terangkan apa yang dimaksudkan “penghampiran dwikutub elektrik” yang digunakan untuk menerbitkan formula tersebut. Bincangkan pentingnya formula itu dan jelaskan khususnya bagaimana ia menghasilkan petua-petua pilihan untuk peralihan.

(40/100)

Anda boleh menggunakan Hukum Sinaran Planck

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar \omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3 \{ \exp(\hbar \omega_{ba} / k_B T) - 1 \}}$$

3. (a) Persamaan Schrödinger untuk gerakan relatif atom-atom di dalam suatu molekul dwiatom ialah

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

Dengan menganggapkan $V(r)$ bersimetri sfera, jelaskan bagaimana ia terpisah kepada bahagian jejarian dan bahagian putaran.

(10/100)

- (b) Dengan menganggapkan bahawa spektrum getaran dinyatakan dengan $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ dan spektrum putaran dengan $E_p = (\hbar^2 / 2I)L(L + 1)$ dan juga petua-petua pilihan untuk penyerapan inframerah $\Delta n = 0, 1$ dan $\Delta L = 1$ tuliskan tentang spektrum getaran-putaran.

(40/100)

- (c) Huraikan spektrometer jelmaan-Fourier (Interferometer Michelson) dan jelaskan mengapa ia merupakan alat pilihan untuk garis-garis lemah dalam kawasan inframerah jauh.

(50/100)

...5/-

Bahagian B

Jawab KEDUA-DUA soalan. Kesemuanya wajib dijawab dalam Bahasa Malaysia.

4. (a) Huraikan secara ringkas mana-mana dua spektrometer dan satu contoh penggunaan bagi setiap alat itu:

- (i) Spektrometer penyerapan atomic
- (ii) Spektrometer fluoresens
- (iii) Spektrometer NMR

(60/100)

- (b) Empat garis wujud dalam spektrum NMR untuk molekul AX pada $\delta = 1.1, 1.2, 5.8$ dan 5.9 masing-masing.

- (i) Jelaskan mengapa terdapat empat garis.
- (ii) Berapakah kedudukan anjakan kimia bagi nukleus A dan X?
- (iii) Berapakah pemalar gandingan di antaranya A dan X?
- (iv) Apakah terjadi bagi kedudukan garis-garis tersebut sekiranya nukleus X adalah setara dengan A?

(Diberi: Alat NMR beroperasi pada 100 MHz).

(40/100)

5. (a)

Kepekatan (mg/l)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	7.0	10.0
Kehantaran (%)	100	79.2	63.0	50.0	40.4	24.2	17.0

Jadual di atas menunjukkan peratusan kehantaran (transmittance) lawan kepekatan sesuatu larutan pencelup.

Diberi: Berat molekul pencelup = 500
Panjang sel ukuran = 1 cm.

- (i) Hitungkan nilai serapan A dan plotkan suatu graf A lawan kepekatan C.
- (ii) Hitungkan nilai keserapan molar untuk pencelup itu.
- (iii) Berikan penjelasan bagi bentuk graf yang diplotkan itu.

(60/100)

(b) Semakkan sama ada pernyataan-pernyataan berikut adalah sah atau tidak dan berikan penjelasan untuk jawapan anda.

- (i) Spektrum fluoresens kebanyakan molekul menyerupai imej spektrum penyerapannya.
- (ii) Sudut di antara ikatan bagi molekul CH_4 adalah lebih kurang 109° .
- (iii) Simbol sebutan sesuatu keadaan atom dinyatakan sebagai ${}^4D_{7/2}$. Bilangan minimum bagi elektron dalam keadaan ini ialah tiga.
- (iv) Dalam spektrum NMR etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ terdapat lapan garis spektrum.

(40/100)

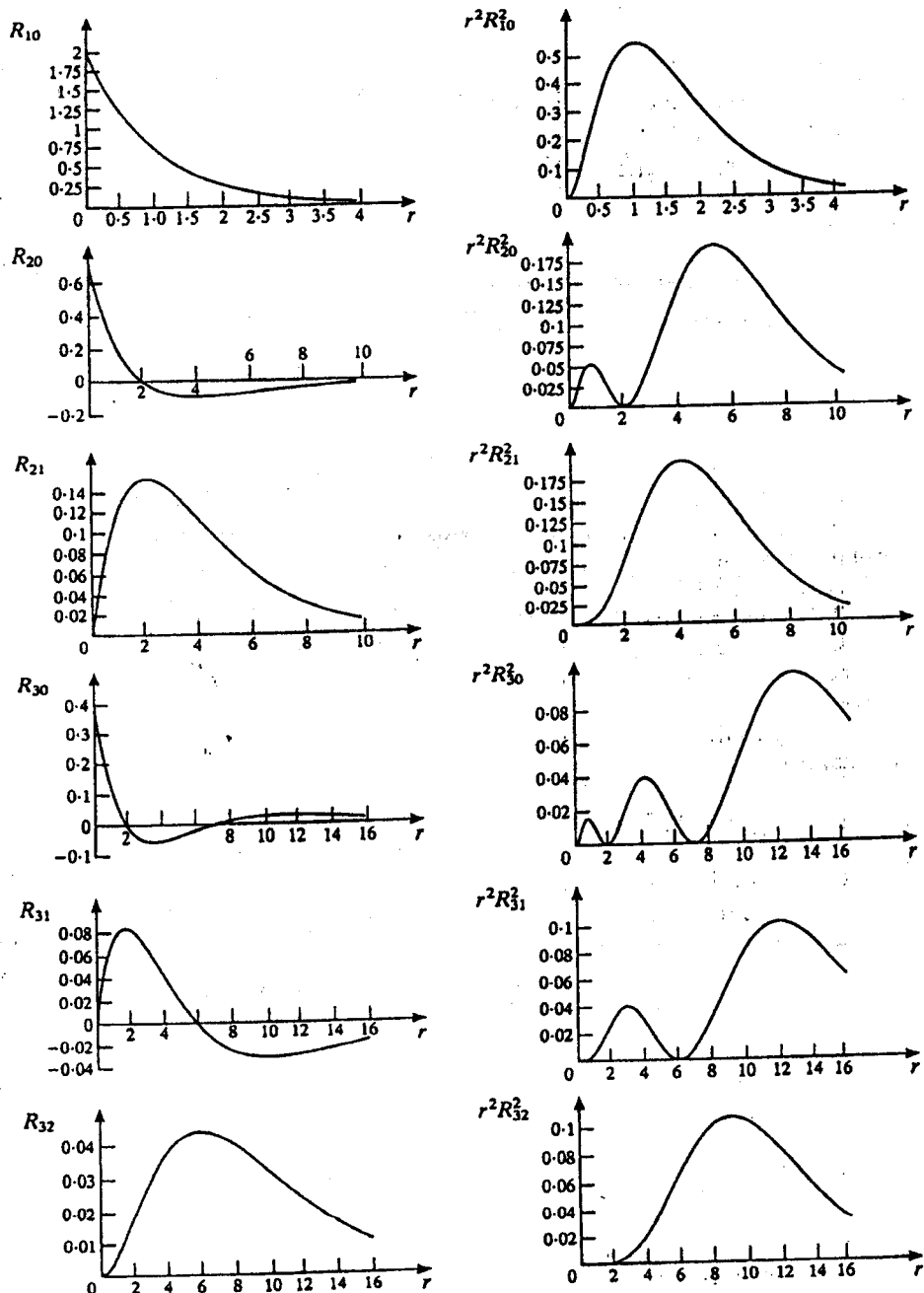
TERJEMAHAN**SECTION A**

Answer any TWO of the three questions. Section A can be answered in the Malay Language or English Language.

1. (a) Explain qualitatively the separation of the eigenfunctions for the hydrogen atom into a radial and an orbital part
(10/100)

- (b) Figure 1 shows some graphs of low-order radial functions $R_n(r)$ and the related functions $r^2R_n^2$. The length scale for r is the Bohr radius a_0 . State the orthogonality relation for eigenfunctions. Comment on the forms for $R_n(r)$ and explain how they are consistent with the orthogonality relation. Explain the physical significance of the graphs for $r^2R_n^2$ and comment on their general forms.
(40/100)

The Schrödinger equation in three dimensions



7.9 Radial functions $R_{nl}(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_{nl}^2(r)$ for atomic hydrogen. The unit of length is $a_\mu = (m/\mu)a_0$, where a_0 is the first Bohr radius [1.66].

Figure 1.

- (c) The spectral line frequencies for hydrogen are given by the formula

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

where $n_2 = 1, 2, 3, 4, \dots$, $n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, \dots$ and R_H is the Rydberg constant.

Explain how this formula is related to the eigenvalues of the hydrogen atom.

(10/100)

- (d) Draw sketches to show the forms of the spectral lines for $n_2 = 1$ and $n_2 = 2$. Use your sketches to explain what is meant by the limiting frequency of a series and derive the formula for the limiting frequency for general n_2 .

(40/100)

2. (a) Define the processes of *spontaneous emission*, *stimulated emission* and *absorption* in the interaction of a gas with radiation.

(20/100)

- (b) A gas of two-level atoms with energy levels E_b and E_a , $E_b > E_a$ interacts with radiation of angular frequency $\omega_{ba} = (E_b - E_a) / \hbar$. Assuming that the rate of change of the number of atoms in level b is given by

$$\dot{N}_b = B_{ba} N_a \rho(\omega_{ba}) - A_{ab} N_b - B_{ab} N_b \rho(\omega_{ba}) = 0$$

where $\rho(\omega_{ba})$ is the radiation energy density per unit bandwidth, explain the significance of the Einstein A and B coefficients.

(20/100)

- (c) Assuming the statistical relation $N_a / N_b = \exp(\hbar\omega_{ba} / k_B T)$ derive the Einstein relations

$$B_{ab} = B_{ba}$$

$$A_{ab} = (\hbar\omega_{ba}^3 / \pi^2 c^3) B_{ab}$$

(20/100)

- (d) Time-dependent perturbation theory gives the following expression for the transition rate $W_{ba} = \rho(\omega_{ba})B_{ba}$

$$W_{ba} = \left\{ \frac{\pi e^2 I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c \epsilon_0} \right\} \left| \int \psi_b^* \hat{\epsilon} \cdot r \psi_a d^3r \right|^2$$

where the symbols have their usual meanings. Explain what is meant by the *electric-dipole approximation* that is used in the derivation of this formula. Discuss the significance of the formula and explain in particular how it leads to selection rules for transitions.

(40/100)

You may use the Planck Radiation Law

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar \omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3 \{ \exp(\hbar \omega_{ba} / k_B T) - 1 \}}$$

3. (a) The Schrödinger equation for the relative motion of the atoms in a diatomic molecule is

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

Assuming that $V(r)$ is spherically symmetric, explain how this separates into radial and rotational parts.

(10/100)

- (b) Assuming that the vibrational spectrum is given by $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ and the rotational spectrum by $E_p = (\hbar^2 / 2I)L(L + 1)$ and assuming also the selection rules for infrared absorption $\Delta n = 0, 1$ and $\Delta L = 1$ write an account of the vibration-rotation spectrum.

(40/100)

- (c) Write an account of the Fourier-transform spectrometer (Michelson interferometer) and explain why it is the preferred instrument for weak lines in the far infrared.

(50/100)